

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ORDONNEAU

Ancien élève de l'École Polytechnique

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels

(Cas du chlorure de potassium)

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 juin 1949 devant la Commission d'examen

MM, HACKSPILL, *Président.*

RIBAUD }
CHAUDRON } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1950

Série A, n° 2285
N° 3156

FACULTÉ DES SCIENCES.

Nom du Candidat : **ORDONNEAU.**

Prénom : **Jacques.**

(Souligner le prénom usuel.)

(Éventuellement.)

Nom de jeune fille :

Date de la soutenance : 7 juin 1949.

Numéro d'ordre : Série A, 2285. N° 3156.

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

ORDONNEAU (Jacques). —

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels : cas du chlorure de potassium. — *Paris*, Imprimerie Nationale, 1949, in-4°, 29 p., 23 fig.

Th. Sc. phys. Paris 1949. Série A, 2285. N° 3156

ORDONNEAU (Jacques). —

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels : cas du chlorure de potassium — *Paris*, Imprimerie Nationale, 1949, in-4°, 39 p., 23 fig.

Th. Sc. phys. Paris 1949. Série A, 2285. N° 3156.

ORDONNEAU (Jacques). —

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels : cas de chlorure de potassium — *Paris*, Imprimerie Nationale, 1949, in-4°, 29 p., 23 fig.

Th. Sc. phys. Paris 1949. Série A, 2285. N° 3156.

ORDONNEAU (Jacques). —

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels : cas du chlorure de potassium — *Paris*, Imprimerie Nationale, 1949, in-4°, 29 p., 23 fig.

Th. Sc. phys. Paris 1949. Série A, 2285. N° 3156

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ORDONNEAU

Ancien élève de l'École Polytechnique

1^{RE} THÈSE

Contribution à l'étude de l'hygroscopicité des sels

(Cas du chlorure de potassium)

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 juin 1949 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

RIBAUD
CHAUDRON } *Examineurs*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM..	T	Botanique.	TEISSIER.....	T	Zoologie.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions et Topologie.	P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	MONNIER.....		Physiologie générale.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PIVETEAU.....		Géologie.
Robert LÉVY....	T	Physiologie comparée.	ROCARD.....	T	Physique.
Henri VILLAT...	T	Mécanique des fluides et applications.	H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	LAFFITE.....		Chimie (P. C. B.).
M. FRÉCHET....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	COULOMB.....	T	Physique du globe.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} COUSIN....	T	Biologie animale (P. C. B.).
PAUTHENIER....	T	Électrotechnique générale.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
De BROGLIE....	T	Théories physiques.	DRACH.....		Zoologie.
JOB.....	T	Chimie générale.	KASTLER.....		Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHATELET.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PERÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	RIVIERF.....		Géologie (P. C. B.).
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GAUTHERET....		Biologie végétale (P. C. B.).
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	LUCAS.....		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	MAX MORAND...		Physique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	ARNULF.....		Optique appliquée.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	A. THOMAS....		Évolution des êtres organisés.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	SOLEILLET....		Physique.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	DANJON.....	T	Astronomie.
BARRABÉ.....	T	Géologie structural et Géologie appliquée.	FROMAGEOT....		Chimie biologique.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	LAPORTE.....		Physique générale et Radio-activité.
G. DARMOIS....	T	Mathématiques générales.	JANET.....		Mathématiques générales.
Jacques BOURCART	T	Géographie, physique et Géologie dynamique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
PLANTEFOL....	T	Botanique.	EICHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	DE CUGNAC....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	LAVAL.....		Physique (P. C. B.).
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	M ^{lle} CAUCHOIS..		Chimie-Physique.
BOULIGAND....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THELLIER.....		Physique du Globe.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	AUDUBERT.....		Électrochimie.
WYART.....		Minéralogie.	L'HÉRITIER....		Génétique.
			GRIVET.....	T	Radio-Électricité.
			PONCIN.....		Mécanique des fluides.
			THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
			DUBREIL.....		Mathématiques générales.
			QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
			JUNG.....		Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER.



A la Mémoire de mon Grand-Père

A ma Femme

A mes Parents

A ma Grand-Mère

A Monsieur Pierre JOLIBOIS

Membre de l'Institut

Professeur à l'École nationale supérieure des Mines

Témoignage de respectueuse reconnaissance

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'HYGROSCOPICITÉ DES SELS : CAS DU CHLORURE DE POTASSIUM,

par JACQUES ORDONNEAU,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Cette étude a été effectuée au laboratoire de l'École nationale supérieure des mines de Paris, sous la direction de M. Pierre JOLIBOIS, membre de l'Institut, professeur à l'école des mines. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Je veux également remercier M. l'inspecteur général FRIEDEL, directeur de l'école, qui s'est toujours intéressé aux travaux exécutés dans ce laboratoire.

Je témoignerai aussi ma respectueuse gratitude à M. MASSENET, directeur général de la Société « Potasse et Engrais chimiques », grâce à qui il m'a été possible de mener à bien ces recherches.

M. André BOULLÉ, chef de travaux, m'a toujours accordé son aide et ses conseils avec une amabilité jamais en défaut dont je le remercie vivement.

Je n'aurai garde d'oublier tous mes camarades du laboratoire pour l'atmosphère sympathique qu'ils y ont fait régner et qui a grandement facilité mon travail.

SOMMAIRE.

	Pages.
INTRODUCTION	8
<i>PREMIÈRE PARTIE : Étude de l'absorption.</i>	
CHAPITRE I. — Action du temps	9
CHAPITRE II. — Influence de la surface	10
CHAPITRE III. — Relation entre l'absorption et la grosseur du grain	12
CHAPITRE IV. — Influence des autres chlorures	13
CHAPITRE V. — Influence de la température de dessiccation	16
CHAPITRE VI. — Relation entre l'absorption et la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère	16
CHAPITRE VII. — Absorption et humidité relative	19
<i>DEUXIÈME PARTIE : Étude des produits couvrants.</i>	
CHAPITRE VIII. — Étude de produits couvrants	20
CHAPITRE IX. — Action du mazout sur l'absorption	23
CHAPITRE X. — Action des réactifs de flottation	26
CHAPITRE XI. — Action de produits divers	27
<i>TROISIÈME PARTIE : Étude de la résistance.</i>	
CHAPITRE XII. — Étude de la résistance du chlorure de potassium pur et du chlorure de potassium industriel	28
CHAPITRE XIII. — Action de différents corps sur la résistance	29
CHAPITRE XIV. — Action des réactifs de flottation	32
CHAPITRE XV. — Action du mazout pulvérisé	32
<i>QUATRIÈME PARTIE.</i>	
CHAPITRE XVI. — Autre mesure de la prise en masse	33
CONCLUSION	34

INTRODUCTION.

L'hygroscopicité, qui est l'absorption d'eau par les cristaux d'un sel et la formation progressive d'une phase liquide aux dépens de ces cristaux, est la cause première de la prise en masse.

Ce phénomène n'est pas particulier au chlorure de potassium, mais se produit pour un grand nombre d'engrais et plus généralement pour tous les sels solubles dans l'eau. Citons, en particulier, le nitrate d'ammonium et le nitrate de calcium pour lesquels il est plus accentué que dans le cas du chlorure de potassium. Ce dernier étant un constituant essentiel des engrais, nous l'avons étudié plus spécialement.

La prise en masse des engrais pose un grave problème à deux points de vue, stockage tant en hangars, silos ou sacs que dans les péniches qui les transportent, et épandage de l'engrais sur le sol. Aussi a-t-on cherché depuis longtemps à remédier à cet inconvénient. Initialement, on ajouta aux engrais divers produits minéraux ou organiques, tels que tourbe pulvérisée, tourteaux de moutarde, tourteaux de pépins de raisin déshuilés, sulfate de chaux, bentonite, kieselguhr, blanc de Briançon, etc., sans que ces additions semblent avoir fait l'objet de recherches méthodiques.

On découvrit ensuite l'intérêt de la granulation systématique effectuée d'abord avec la cyanamide calcique vendue sous forme de bâtonnets cylindriques, puis avec les engrais combinés allemands du type Nitrophoska, le nitrate de soude Guggenheim et le nitrate d'ammonium avec un support calcaire dénommé ammonitrate. En 1926, enfin, l'Oberphos Company, de Baltimore, et la Davison Chemical Corporation réalisèrent la granulation du superphosphate.

Les recherches ont été très poussées en ce qui concerne le nitrate d'ammonium dont la granulation est effectuée le plus souvent sous les deux formes suivantes : grainage ou pulvérisation.

Le grainage (graining) consiste à faire passer le nitrate d'ammonium fondu contenant 1 à 2 % d'humidité dans un récipient circulaire peu profond pourvu de racloirs mécaniques et d'une enveloppe permettant son refroidissement par eau ou son réchauffage par la vapeur. La rotation des racloirs agite le nitrate pendant l'opération prévenant ainsi la formation d'une masse compacte à mesure que l'humidité est éliminée par la chaleur dégagée d'abord par la cristallisation du produit fondu, puis fournie par la vapeur d'eau chaude circulant dans l'enveloppe. Signalons que dans ce procédé on peut incorporer au nitrate diverses substances dont nous verrons plus loin le rôle propre, comme du kaolin ou autres argiles finement divisées, du kieselguhr, de la célite ou de la dicalite, du phosphate tricalcique et des produits tels que résine, vaseline ou paraffine.

Dans le procédé par pulvérisation employé surtout au Canada, la solution concentrée de NO^3NH^4 à 95 % est portée à 130° et est pompée au sommet d'une tour carrée de 28 m de haut et 7,5 m de côté dans deux rampes opposées garnies de pulvérisateurs. Les gouttelettes produites tombent à l'encontre d'air chaud insufflé dans la tour par deux ventilateurs à la vitesse de 1 m/sec. Une partie de l'eau est évaporée et les gouttelettes se solidifient sous forme de petites billes de 1 à 2,5 mm de diamètre, les prills.

Ces prills dépoussiérés et séchés traversent ensuite un tambour enrobeur.

Citons, enfin, un procédé récent basé sur l'obtention de différentes formes cristallines possibles du nitrate d'ammonium : on fabriquerait un nitrate d'ammonium monocristallin stable jusqu'à 32° qui présenterait des propriétés remarquables du point de vue absorption d'humidité.

Ces diverses méthodes sont inapplicables au cas particulier du chlorure de potassium qui ne cristallise que dans le système cubique, d'une part, et qui, d'autre part, a un point de fusion trop élevé pour que la granulation soit possible économiquement par fusion.

Ces quelques remarques montrent l'intérêt et l'étendue du problème posé par l'hygroscopicité, et aussi qu'il y a plusieurs manières d'envisager sa résolution. Aussi bien n'avons-nous pas la prétention d'avoir étudié le problème dans son ensemble. Notre but a été simplement de mettre sur pied une méthode rationnelle de recherche et, partant de cette base, de proposer quelques solutions qui puissent être utilisées industriellement.

Quand on laisse du chlorure de potassium exposé à l'air humide, il absorbe de l'eau qui forme une solution saturée. S'il se produit une élévation de température ou un abaissement de la teneur de l'air en vapeur d'eau, cette solution va déposer des cristaux de chlorure qui cimenteraient les grains préexistants. Il y a donc deux méthodes qui peuvent conduire à la diminution de la prise en masse.

On peut d'abord essayer de diminuer l'absorption d'eau. Celle-ci est fonction, comme nous le verrons plus loin, de différents facteurs sur lesquels il est difficile d'agir industriellement : état hygrométrique de l'air et température. Mais on peut penser à l'action de produits « couvrants » qui envelopperaient chaque grain d'une enveloppe imperméable.

On peut également essayer de diminuer la cohésion de l'agglomérat formé en mélangeant au chlorure une matière inerte qui s'interpose entre les grains et s'oppose à la formation d'un bloc résistant.

Cette distinction entre l'action des corps introduits dans un engrais pour lutter contre la prise en masse

n'est pas nouvelle et a été faite dans une étude américaine sur le nitrate d'ammonium dont nous avons parlé plus haut.

Les simples remarques précédentes donnent le plan de cette étude composée de deux parties principales : étude de l'absorption d'eau et étude de la résistance de l'agglomérat formé. Nous y ajouterons un premier chapitre consacré au mécanisme de l'absorption d'eau et aux facteurs qui influent sur elle et un dernier chapitre consacré à des essais d'ensemble sur des engrais traités comme indiqué dans les chapitres précédents.

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE DE L'ABSORPTION.

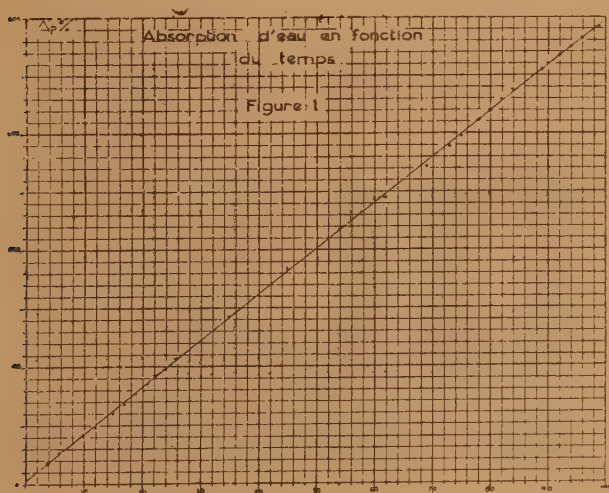
CHAPITRE PREMIER.

Action du temps.

Dans une pièce à température constante, plaçons un pèse-filtre découvert sous une cloche en verre. Le pèse-filtre contient du chlorure de potassium à une granulation donnée, et la cloche repose sur un cristalliseur rempli d'eau de manière à avoir une pression de vapeur d'eau constante au-dessus du chlorure de potassium.

Si nous faisons des pesées à intervalle de temps donné, nous constatons d'abord une augmentation régulière du poids du pèse-filtre. Puis la quantité d'eau absorbée dans ce même temps diminue progressivement pour tendre vers zéro. Cette modification de la vitesse d'absorption commence au moment où nous n'avons plus de solide dans le pèse-filtre, au moment où la solution cesse d'être saturée. Nous verrons plus loin l'explication de ce phénomène. Disons pour le moment que, jusqu'à obtention d'une solution saturée, l'absorption à température constante et tension de vapeur d'eau constante dans l'air environnant est proportionnelle au temps.

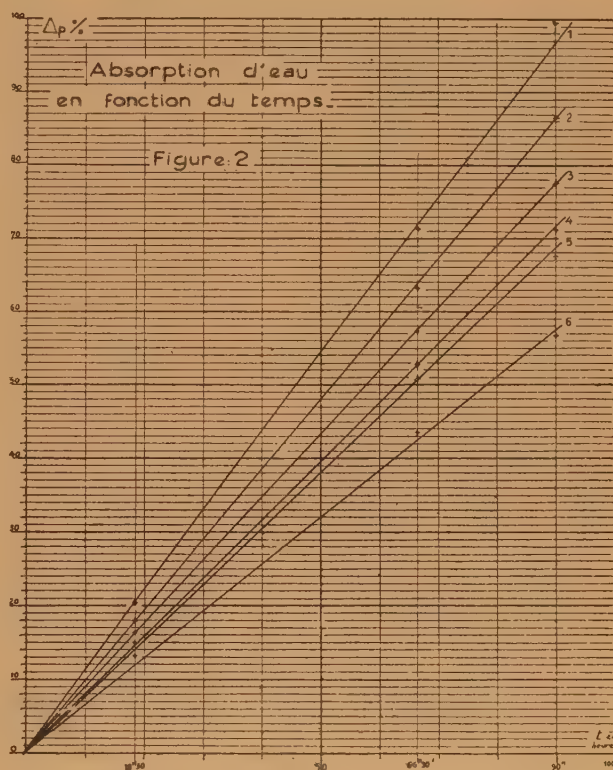
La courbe ci-dessous (fig. 1 et 12) montre la varia-



Nous verrons que de nombreux corps peuvent servir de produits couvrants d'une manière plus satisfaisante que quelques autres servant à empêcher la cohésion. L'intérêt vient surtout du *fuel* qui, dans certaines conditions, est un excellent produit couvrant et qui a une bonne action sur la résistance de la masse. Aussi dans chacun des chapitres, une part importante lui sera consacrée. Il semble que nous ayons là un excellent moyen de lutter contre la prise en masse, non seulement du chlorure de potassium, mais encore de nombreux autres corps.

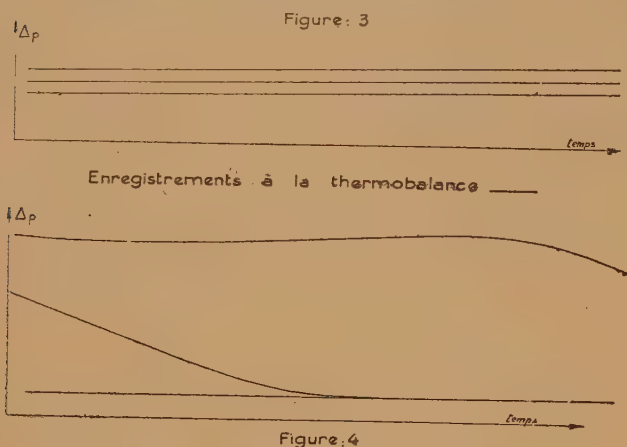
tion de poids d'un pèse-filtre en 100 jours. Le point S correspond à la solution saturée à 17° ($c = 33,4 \%$).

D'autres expériences ont été faites en plaçant des nacelles de porcelaine contenant du chlorure dans un tube de verre horizontal parcouru par un courant d'air humide à débit constant (fig. 2).



Enfin, un enregistrement photographique a été fait en utilisant le dispositif de la thermobalance de Chévenard. Le four n'était pas chauffé et la nacelle de platine contenant le KCl à la température ambiante était dans un courant vertical d'air humide à faible débit pour éviter qu'il n'exerce une pression sur la nacelle. Dans les deux cas, l'air passait dans plusieurs

barboteurs à eau, puis était filtré par du coton de verre qui retenait les gouttelettes entraînées (fig. 3).



De même un enregistrement photographique utilisant la même thermobalance a permis d'avoir l'allure de la courbe de dessiccation d'échantillons préalablement humidifiés sous cloche (fig. 4). L'air comprimé à débit constant passait dans des tubes desséchants à chlorure de calcium et ponce sulfurique. On retrouve la même courbe rectiligne comprise entre deux paliers horizontaux auxquels elle se raccorde, mais il faut remarquer que les dernières traces d'eau sont plus difficiles à éliminer.

CHAPITRE II.

Influence de la surface.

Pour la suite des mesures il était nécessaire de savoir si l'absorption d'eau était proportionnelle à la surface en contact direct avec l'atmosphère ou au poids de KCl employé.

Le principe de l'expérience consistait à soumettre à l'action de l'air humide des poids différents de KCl contenus dans des récipients de même surface. Il ne faut pas attendre de ces expériences une excellente précision car :

1° Les surfaces des récipients ne sont pas rigoureusement identiques et la différence difficile à évaluer avec précision;

2° Même en opérant avec du KCl broyé et tamisé entre deux tamis de mailles voisines on n'est jamais sûr d'avoir les mêmes grains dans chaque récipient;

3° De ce fait également ressort que les grains n'occupent pas rigoureusement dans chaque récipient la même proportion de la surface mesurée.

Les premiers essais ont été effectués avec des petites cuves parallélépipédiques en aluminium de 4 cm² de surface. Ces essais ont dû être abandonnés comme insuffisamment précis. Ils donnèrent cependant des indications intéressantes en faveur de la proportionnalité

à la surface. Voici à titre d'exemple deux expériences dans des cuves métalliques de même surface, de hauteur différente, remplies à ras bord. Les surfaces libres de ces cuves sont au même niveau.

CUVE.	$\Delta p/S.$	$\Delta p/p \cdot 10^3.$
1	0,1077	5,68
2	0,1119	11,57
3	0,1016	20,97
1	0,0198	1,07
2	0,0188	2,03
3	0,0182	3,99

L'écart relatif maximum entre les valeurs de $\Delta p/S$ est de 9,6 % dans la première et de 8,45 % dans la seconde expérience, alors que l'écart correspondant des valeurs de $\Delta p/p$ est de 120 % et 123,5 %.

Les cuves furent remplacées par des tubes de verre coupés dans une même canne et façonnés comme des éprouvettes à pied. Signalons, à propos de ces expériences, une dernière difficulté. Le KCl, qui n'est pas cependant un corps extrêmement hygroscopique en comparaison des nitrates d'ammonium ou de calcium est très sensible aux faibles variations d'humidité de l'air et partant à la présence de mouvements au sein de cet air ou de courants préférentiels.

Prenons une cloche en verre de faible diamètre (fig. 5). A l'intérieur un lourd pied en fonte sert de base à un axe métallique vertical qui supporte des surfaces annulaires horizontales en toile métallique. Sur chaque couronne se trouvent trois récipients identiques contenant des poids égaux de KCl. L'arrivée d'air humide se fait axialement par le haut de la cloche et la sortie latéralement par le bas. Tout l'appareil repose sur un bain de mercure.

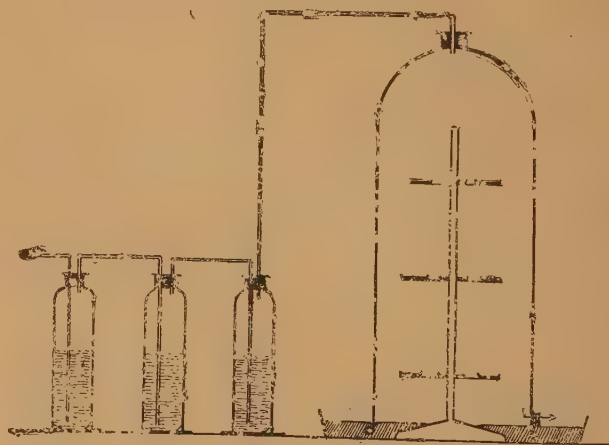


Fig. 5.

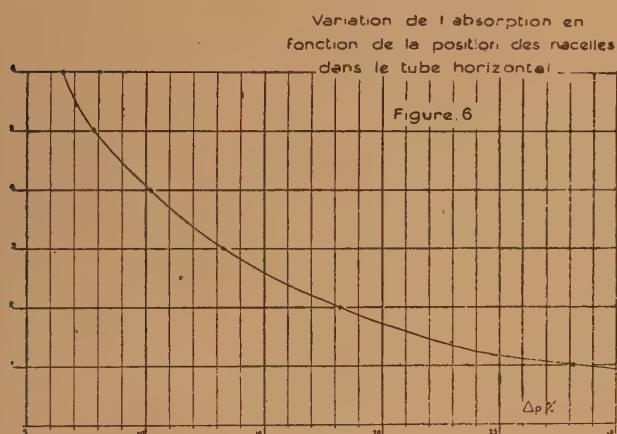
On constate que les capsules absorbent d'autant plus que la couronne sur laquelle elles se trouvent est plus élevée et que, sur une même couronne l'absorption

varie de façon régulière avec l'emplacement des capsules, cette variation ayant le même sens pour chaque couronne.

SUPPORT.	CAPSULES A.	CAPSULES B.	CAPSULES C.
1	12,17	15,71	17,98
2	9,96	10,05	10,12
3	8,02	8,27	9,40

On fait la même constatation en plaçant, comme on l'a décrit précédemment, des nacelles identiques chargées d'un même poids de KCl dans un tube de verre horizontal de faible diamètre et de 2 m de long. Les absorptions sont inégales et se répartissent suivant la courbe ci-dessous. Les nacelles sont placées à des distances égales (fig. 6). Nous aurons plus loin l'occasion de revenir sur cette intéressante expérience.

Numéro de la nacelle



Ces différences d'absorption très notables dans le cas d'une circulation d'air humide se manifestent également à l'intérieur d'une cloche de verre reposant sur un bain d'eau.

Prenons, en effet, trois cuves parallélépipédiques en aluminium de même surface et de hauteurs différentes et remplissons-les de poids égaux de KCl. Voici les résultats de deux expériences.

	1	2	3
p	0,2172	0,1653	0,1180
p	0,1710	0,1462	0,1045

Plus la cuve a de hauts bords et moins le sel qui couvre le fond absorbe d'eau. De même on a intérêt en remplissant les cuves à ras bord à maintenir les surfaces au même niveau, sinon les cuves les plus près de l'eau absorberont plus que les autres. Ceci a été vérifié avec les petites éprouvettes à pied.

Remplissons-les à ras bord et mettons-les sous une cloche à bain d'eau.

N°.	p KCl.	Δp .	$\Delta p/S$.	$\Delta p/p \cdot 10^2$.
1	12,1156	0,3114	0,234	2,57
2	8,6516	0,3284	0,247	3,80
3	7,1301	0,3362	0,253	4,72
4	4,8944	0,3576	0,269	7,31

L'écart relatif maximum est de 13,9 % pour les valeurs de $\Delta p/S$ et de 103,0 % pour celles de $\Delta p/p$. On voit nettement que les tubes les plus courts ont absorbé davantage.

Prenons donc les tubes; disposons-les symétriquement sous une cloche en verre et plaçons-les sur des cales pour que les surfaces libres soient au même niveau. Ils sont remplis à ras bord de KCl compris entre les tamis 70 et 100. Trois expériences ont donné les résultats suivants :

N° (1)	p KCl.	Δp .	$\Delta p/S$.	$\Delta p/p \cdot 10^2$.
1	10,7398	0,5179	0,389	4,82
3	6,8531	0,4946	0,372	7,22
4	4,7851	0,5213	0,392	10,88
1	12,3688	0,4155	0,319	3,36
3	7,2550	0,4450	0,342	6,13
4	5,1910	0,4150	0,319	8,00
1	14,5738	0,8179	0,629	5,60
3	7,4725	0,8345	0,642	11,17
4	5,1752	0,8330	0,641	16,08

Écarts relatifs maximum $\Delta p/S$: 5,1 %, 7 %, 2 %.

Écarts relatifs maximum $\Delta p/p$: 79,3 %, 79,6 %, 95,6 %.

La précision des mesures des absorptions par surface est faible comme nous l'avons indiqué, mais la disproportion entre les écarts relatifs permet de dire que l'absorption est proportionnelle à la surface.

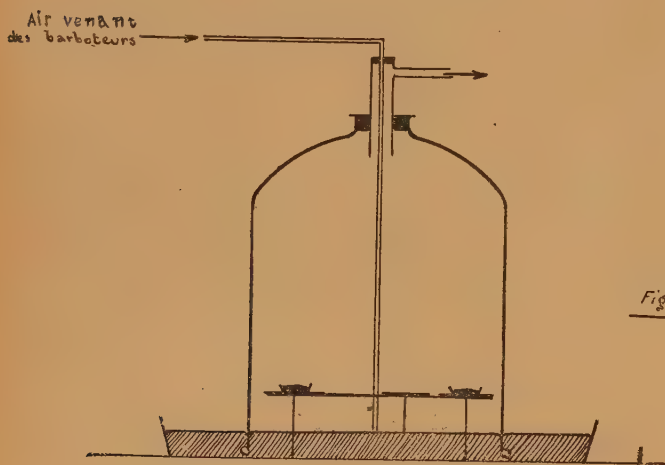
(1) Le tube 2 brisé en cours d'expérience n'a pas été remplacé de peur d'avoir une surface différente des autres.

CHAPITRE III.

Relation entre l'absorption et la grosseur du grain.

a. Description de l'appareil.

Les remarques des chapitres précédents montrent la nécessité d'avoir un appareillage rigoureusement symétrique. L'appareil qui servira dans toute la suite de cette étude est composé d'une cloche en verre de hauteur sensiblement égale au diamètre, reposant sur un bain de mercure (fig. 7). L'arrivée et la sortie d'air se font axialement par deux tubes concentriques, le tube d'amenée arrivant à 1 cm de la surface du bain. Des capsules de porcelaine identiques, contenant des



poids égaux de KCl sont placées symétriquement au nombre de 6 sur un anneau métallique circulaire placé symétriquement par rapport à l'axe de la cloche.

Pour assurer une circulation d'air comprimé sensiblement constante, on fixe sur la conduite un détendeur de bouteille de gaz comprimé. Le gaz passe ensuite dans un tube de Venturi qui permet de surveiller la constance du débit, puis dans trois barboteurs où il se sature en vapeur d'eau. Entre le manomètre et le tube de Venturi une éprouvette à pied contenant du mercure sert de soupape.

Initialement les expériences portaient sur une série de six capsules qui étaient soumises pendant un temps donné à une température donnée, à l'action d'un courant d'air de débit constant. Comme il était difficile de maintenir pendant plusieurs mois une salle à température constante et d'assurer un débit rigoureusement constant, on s'est contenté de maintenir cette constance sensiblement seulement et on a opéré chaque fois avec quatre capsules d'un produit étudié et deux capsules d'un produit de référence.

Les valeurs trouvées pour ce produit de référence, ramenées à une expérience faite à température constante et débit constant, permettent la comparaison des diverses absorptions.

Dans cette expérience à 18° pendant 10 heures avec un débit d'un litre à la minute les capsules remplies de 0,5 gr. de KCl d'un grain compris entre les tamis 80 et 100 absorbaient 8,32 % de leur poids d'eau.

De même que dans les expériences concernant l'action de la surface libre, et pour les mêmes raisons, on ne peut attendre une grande précision. L'écart maximum entre chaque série de mesures est en moyenne de 4 %.

b. Variation de l'absorption avec la dimension du grain.

Nous avons vu que l'absorption était proportionnelle à la surface. Si nous supposons grossièrement le grain tamisé de KCl sensiblement sphérique et si nous ne tenons compte que de la surface de cette sphère nous aurons :

$$\Delta p = kS \quad \text{ou} \quad \Delta p/p = kS/p$$

$$\Delta p/p = kS/\rho V = 3k \frac{4\pi R^2}{4\pi \rho R^3} = \frac{3k}{\rho} \cdot \frac{1}{R}$$

Le rapport $\Delta p/p$ doit donc être inversement proportionnel au rayon du grain de KCl. Là encore ne nous attendons pas à une justification très exacte. En plus des motifs d'erreur mentionnés précédemment, il faut tenir compte de la non sphéricité du grain et surtout de ce que la surface apparente n'est pas la seule à intervenir. Les canaux provoqués par la porosité du grain jouent aussi leur rôle qu'il est difficile de déterminer.

Néanmoins, les résultats ne sont pas mauvais et en traçant les rectangles d'erreur on voit que la courbe $\Delta p/p = f\left(\frac{1}{R}\right)$ est une droite (fig. 8).

TAMIS. (1)	DIAM. GRAIN MM.	1/R.	$\Delta p/p$ en %.	$\Delta p/p$ moyen.
RT 300.	0,047-0,104	42,5 - 19,2	8,70-8,78	8,73
RT 150.	0,104-0,147	19,2 - 13,6	8,34-8,65	8,50
RT 100.	0,147-0,210	13,6 - 9,5	8,20-8,47	8,32
RT 70.	0,210-0,345	9,5 - 6,35	7,78-7,88	7,82
RT 50.	> 0,345	6,35 →	7,46-7,85	7,63

(1) L'abréviation RT veut dire refus au tamis.

c. Variation avec l'état de la surface. — Sel fondu.

Le chlorure est fondu dans une capsule de platine, puis versé encore liquide d'environ deux mètres de

haut dans un récipient métallique. Il se refroidit dans sa chute et donne après tamisage des granules sensiblement sphériques. Essayés à l'absorption, ces granules donnent les résultats suivants :

TAMIS. (1)	DIAMÈTRE.	1/R.	$\Delta p/p$ en %.	$\Delta p/p$ moyen.
RT 150.	0,104-0,147	19,2 - 13,6	8,46	8,46
RT 100.	0,147-0,210	13,6 - 9,5	7,25-7,83	7,46
RT 70.	0,210-0,345	9,5 - 6,35	7,34-7,46	7,40
RT 50.	0,345-0,400	6,35- 5,00	7,05-7,45	7,23
RT A..	0,400-0,625	5,00- 3,20	6,85-7,16	7,03
RT B..	> 0,625	3,20 $\rightarrow$	6,52-7,43	6,81

L'absorption, comme précédemment, se montre bien inversement proportionnelle au rayon du grain (fig. 9). De plus, elle est moins grande, à granulation identique, que dans le cas du chlorure cristallisé (fig. 11).

d. Cas du chlorure fondu puis broyé.

On constatera encore une fois la vérification de la loi et on trouvera une absorption comprise entre celles des cas précédents (fig. 10 et 11).

TAMIS.	DIAMÈTRE.	1/R.	$\Delta p/p$ en %.	$\Delta p/p$ moyen.
RT 300.	0,047-0,104	12,5 - 19,2	8,90-8,98	8,94
RT 150.	0,104-0,147	19,7 - 13,6	8,28-8,83	8,54
RT 100.	0,147-0,210	13,6 - 9,5	8,01-8,56	8,28
RT 70.	0,210-0,345	9,5 - 6,35	7,46-7,89	7,62
RT 50.	> 0,345	< 6,35	7,12-7,70	7,37

On voit, par comparaison des trois courbes, que le sel fondu absorbe moins d'eau que le sel cristallisé. Mais cette différence est beaucoup trop faible pour justifier la dépense des calories nécessaires à la fusion. Le seul enseignement à retenir est qu'il est préférable d'avoir des gros cristaux.

CHAPITRE IV.

Influence des autres chlorures.

Après l'étude de l'absorption du chlorure de potassium pur, on a étudié l'absorption de l'eau par les

chlorures de potassium produits industriellement par les mines d'Alsace et l'influence de leur composition sur l'absorption.

a. Dosage des chlorures industriels.

On trouve principalement à côté du chlorure de potassium, du chlorure de sodium et de magnésium. Les autres éléments (aluminium, calcium, silicium) ne se trouvent qu'à l'état de traces. Le potassium et le magnésium ont été dosés directement et on a trouvé le sodium par différence.

DÉNOMINATION.	KCl.	NaCl.	MgCl ² .	NaCl/KCl en %.
Amélie.....	94,95	4,94	0,110	5,20
Anna 60.....	95,61	4,27	0,118	4,46
Anna 62.....	97,07	2,90	0,036	2,99
Fernand.....	96,68	3,23	0,094	3,34
Marie-Louise.....	91,54	8,35	0,110	9,12
Rodolphe.....	93,24	6,66	0,094	7,15

b. Mesure de l'absorption des chlorures industriels.

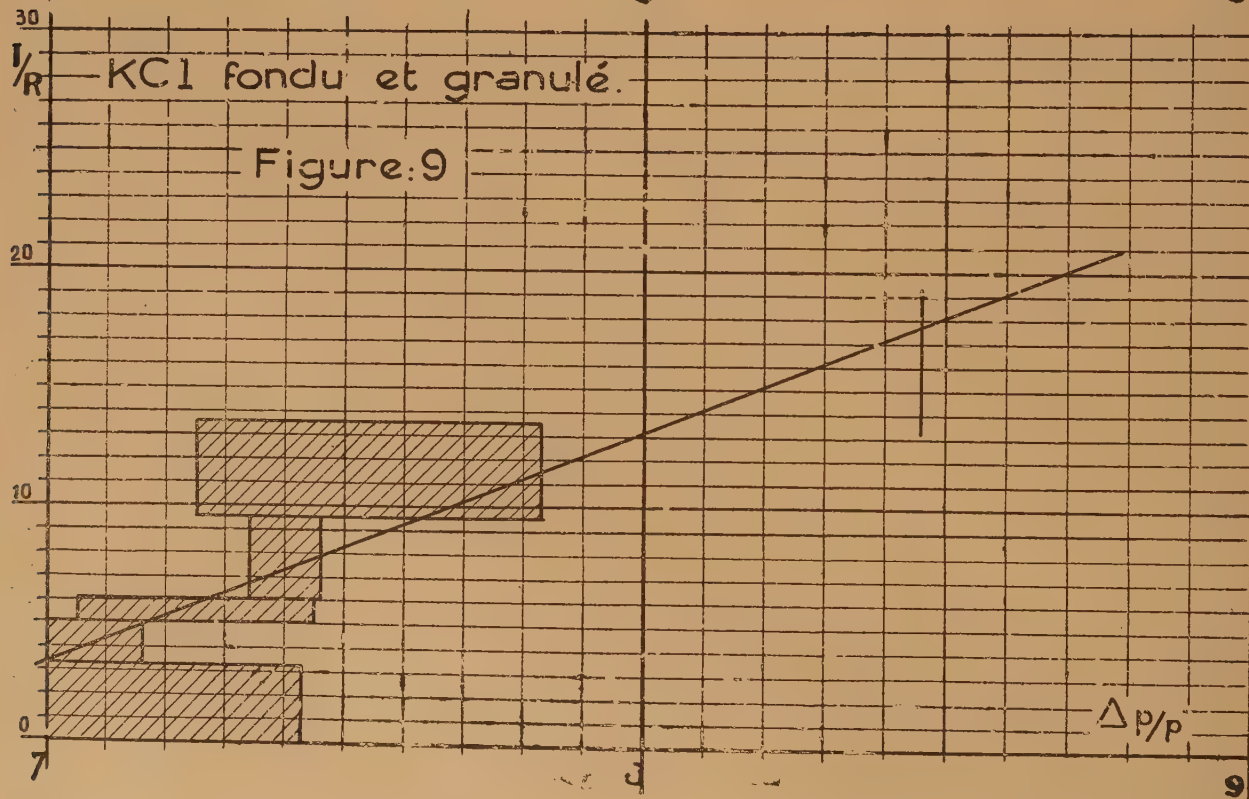
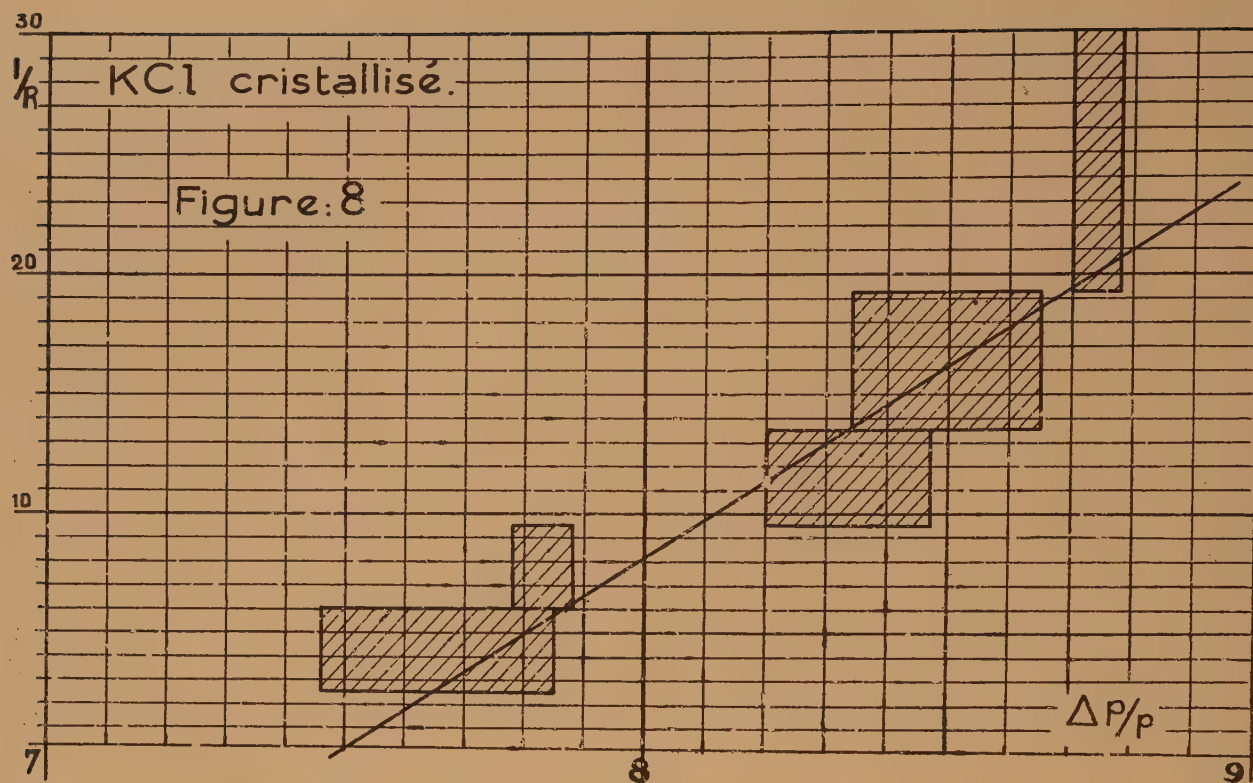
Les chlorures industriels n'ont pas été tamisés et classés, mais essayés directement. Les pourcentages des principales granulations sont indiqués dans le tableau suivant avec les chiffres d'absorption.

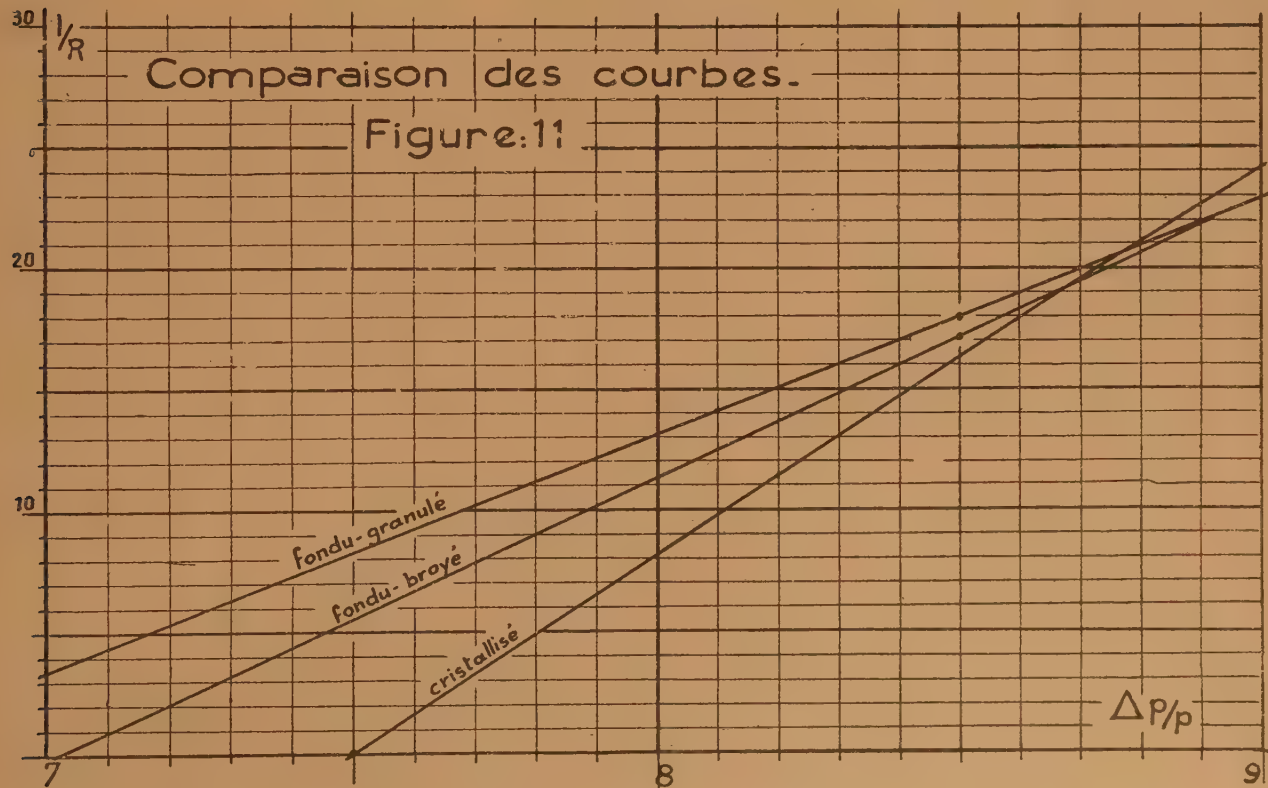
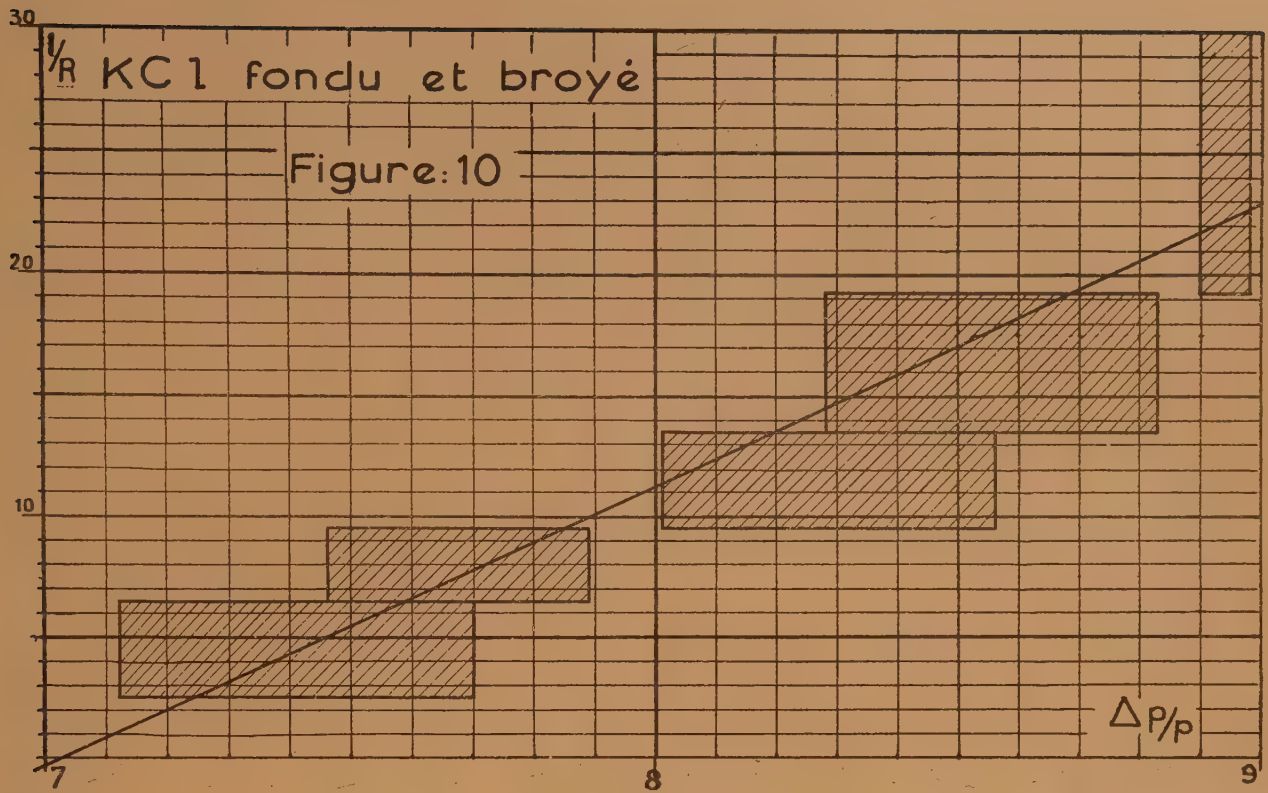
DÉNOMINATION.	RT 100.	RT 150.	$\Delta p/p$ en %.
Amélie.....	37,4	39,4	20,63
Anna 60.....	29,7	39,6	21,21
Anna 62.....	33,7	32,8	12,12
Fernand.....	39,4	17,5	19,16
Marie-Louise.....	53,2	14,4	23,31
Rodolphe.....	40,3	8,4	20,37

Si nous comparons les deux tableaux, on voit qu'à une inversion près, l'ordre des absorptions croissantes correspond à l'ordre des teneurs croissantes en NaCl.

DÉNOMINATION.	$\Delta p/p$ %.	NaCl/KCl %.	MgCl ² /KCl en %.
Marie-Louise.....	23,31	9,12	0,120
Anna 60.....	21,21	4,46	0,123
Amélie.....	20,63	5,20	0,116
Rodolphe.....	20,37	7,15	0,100
Fernand.....	19,16	3,34	0,097
Anna 62.....	12,12	2,99	0,037

(1) L'abréviation RT veut dire refus au tamis.





On voit qu'il y a interversion entre Anna 60 et Rodophe. Mais on peut rendre responsables de cette interversion les teneurs en chlorure de magnésium, si faibles soient-elles. L'influence du chlorure de magnésium est, en effet, beaucoup plus marquante que celle du chlorure de sodium.

c. Étude directe de l'influence des chlorures.

Des expériences d'absorption ont été faites sur des mélanges de KCl et de NaCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$. Pour avoir un mélange parfaitement homogène, on dissout dans l'eau les deux corps à étudier et on dessèche au bain de sable. Du solide obtenu, tamisé après broyage, on n'utilise que le refus du tamis 100.

POURCENTAGE.	$MgCl^2$.	NaCl.	$CaCl^2$.
1	9,56		
2	12,14		
5	20,60		
10	42,52	20,38	37,21

On voit donc l'influence très défavorable exercée par les autres chlorures, influence normale puisque, comme nous le verrons plus loin, la tension de vapeur de la solution saturée de ces sels est inférieure à celle de la solution saturée de KCl.

CHAPITRE V.

Influence de la température de dessiccation.

Dans toutes les expériences entreprises, le chlorure employé est préalablement desséché par un séjour prolongé dans l'étuve à 100°. On peut se demander si l'état de siccité du produit intervient dans l'absorption. Des capsules chargées de 0,5 gr. de KCl sont pesées puis mises au four électrique et portées à différentes températures.

Dans la cloche à atmosphère humide, quatre capsules ainsi traitées sont comparées avec deux capsules témoins. Voici les différents résultats :

KCl ordinaire	8,32
200°	7,87
300°	8,12
400°	7,79
600°	7,26
700°	7,11
800°	5,79

Il est manifeste que jusqu'à 700° le chlorure contient encore de l'eau, comme on peut s'en apercevoir par les pertes en eau au cours des expériences précédentes. Le départ de cette eau provoque une diminution de l'absorption.

On a chauffé près d'un kilogramme de KCl maintenu très longtemps à 150° et l'on a recueilli l'eau évaporée jusqu'à 450° sous vide. Cette eau a un pH de 3,3 et contient des ions Cl^- .

CHAPITRE VI.

Relation entre l'absorption et la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Abandonnons un pèse-filtre chargé de KCl dans une cloche en verre sur bain de mercure à côté d'une solution de potasse à 40 % dans une salle à température constante. Au bout de 320 heures, l'absorption est de 0,07 %, soit, en 100 heures, 0,02 %.

Faisons maintenant la même expérience en remplaçant la potasse à 40 % par une solution saturée KCl. L'absorption en 100 heures est de 1,27 %.

Remplaçons la solution saturée par une solution de potasse à 10 %, l'augmentation de poids passe à 8,74 % et, en remplaçant la potasse par de l'eau distillée, à 15,90 %.

Si maintenant nous considérons les tensions de vapeur de ces diverses solutions à 18°, température de la salle, nous trouvons :

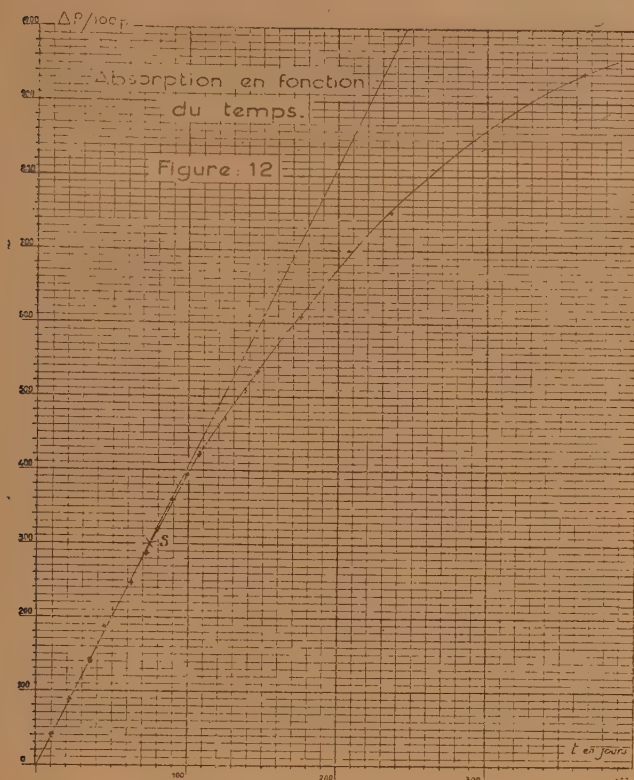
SOLUTIONS.	PRESSION en mm Hg.	$\Delta p/p$ en %.
KOH 40 %	10,2	0,62
KCL	13,2	1,27
KOH 10 %	14,5	8,74
H ² O	15,48	15,90

Donc, l'absorption croît au fur et à mesure que la tension de vapeur de la solution en présence de laquelle le sel se trouve croît. Les valeurs faibles de l'augmentation de poids proviennent non pas de l'absorption, mais de l'adsorption, et on peut dire :

« Un corps n'absorbe de l'eau que quand la pression de vapeur d'eau p dans l'atmosphère qui l'environne est supérieure à la tension de vapeur p_0 de sa solution saturée à la même température et cette absorption est une fonction croissante de $p-p_0$. »

Revenons d'ailleurs à la courbe de la fig. 1, mais prolongeons l'expérience au delà de 100 jours, pen-

dant un an par exemple (fig. 12); nous voyons la forme de la courbe changer et de rectiligne devenir parabolique.



En effet, à 18°, 100 gr. d'eau dissolvent 33,3 gr. de KCl. Pour la quantité de KCl utilisée dans cette expérience, il fallait 7,5 gr. d'eau pour avoir une solution saturée (sans phase solide). Ce poids d'eau correspond très exactement à une augmentation de 300 % atteinte au point S en 76 jours. Au delà, la solution cesse d'être saturée.

De O à S la solution étant saturée, la pression p_0 ne varie pas, pas plus que la différence $p-p_0$. La seule variable est le temps et l'absorption lui est proportionnelle. Mais au delà de S le temps n'est plus la seule variable; la solution cesse d'être saturée et p_0

croît. La différence $p-p_0$ va en décroissant, de même l'absorption.

Si l'expérience était continuée indéfiniment on aurait une solution infiniment diluée correspondant à une différence $p-p_0$ presque nulle et à une branche parabolique.

Il était intéressant de connaître la nature de la relation liant l'absorption et la quantité $p-p_0$. Nous avons cherché à établir cette relation de deux façons différentes : en conservant le même sel et en faisant varier $p-p_0$ par l'emploi de températures variées et de solutions variées, ou en étudiant à la même température l'absorption de différents sels.

a. Étude de l'absorption de divers sels à 17°.

Ces expériences ont porté sur les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium, ainsi que sur les nitrates de potassium ou d'ammonium. Elles ont été effectuées dans des cloches en verre reposant sur un bain d'eau distillée. Le produit étudié, broyé et tamisé de manière à avoir le même grain, est placé en quantité toujours la même (2 gr.) dans des pèse-filtres identiques. La durée des expériences est de 100 heures.

CORPS.	$p-p_0$.	ΔP .	$\Delta P/p-p_0$.
KCl.....	1,90	14,84 14,10	7,82 7,42
NaCl.....	3,76	27,49	7,33
NH ⁴ Cl.....	3,06	22,16	7,25
NO ³ NH.....	4,68	34,41 36,92	7,09 7,60
NO ³ K.....	0,60	3,61	6,00

Il est frappant de constater la similitude des valeurs $\Delta P/p-p_0$ qui semble indiquer que l'absorption est proportionnelle à la différence des tensions de vapeur.

$\Delta P/p-p_0$ varie en effet de 6,00 à 7,82, alors que les termes du rapport varient de 0,6 à 4,6. et de 3,61 à 36,92.

b. Étude de l'absorption du KCl en présence d'eau.

Cette étude a été effectuée à 18°, 31° et 51°. Les expériences à 18° ne diffèrent pas de celles décrites,

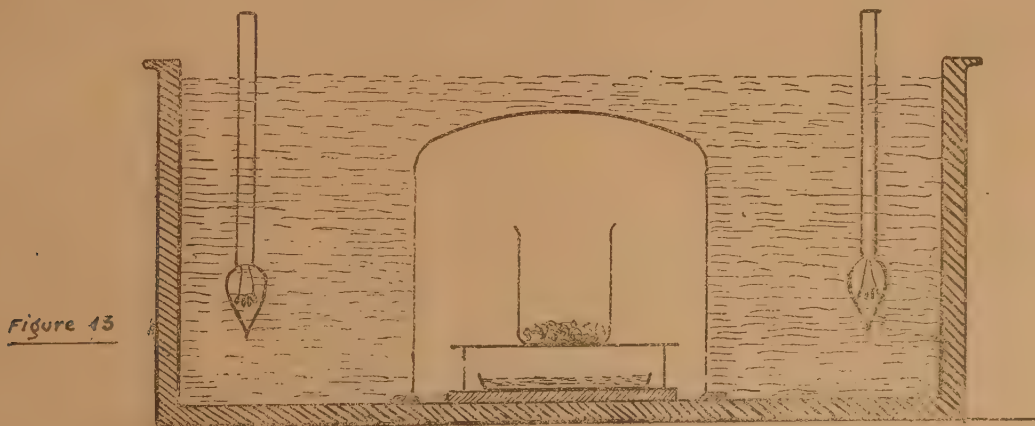


Figure 13

précédemment. Celles effectuées à 31° et 51° l'ont été en thermostat à huile.

L'appareil consiste en une cloche métallique se fixant par un système à baïonnette sur un socle lesté de plomb. Sur ce socle, on place une capsule remplie d'environ 100 cm³ de la solution qui fournira la tension de vapeur cherchée. Au-dessus de cette capsule, un trépied métallique supporte le pèse-filtre contenant le chlorure. Cet appareillage évite les rentrées d'huile et, étant du plus faible volume compatible avec les dimensions du pèse-filtre, permet une bonne homogénéisation de la température. Il est entièrement immergé dans l'huile (fig. 13).

Il est important de laisser préalablement la cloche contenant la solution immergée pendant une heure pour prendre son équilibre de température, tandis que le pèse-filtre reste pendant ce temps dans une étuve à la température du thermostat.

Les résultats des expériences sont consignés dans le tableau ci-dessous. Plusieurs expériences ayant été faites à chaque température on a noté la valeur moyenne et l'écart relatif maximum.

TEMPÉ- RATURE.	$p-p_0$	$\Delta P/p-p_0$	MOYEN- NE.	$\varepsilon r.$
18°	2,28	$\left. \begin{array}{c} 8,09 \\ 7,00 \\ 7,08 \\ 7,02 \end{array} \right\}$	7,45	14,35
31°	5,70	$\left. \begin{array}{c} 7,72 \\ 7,33 \\ 7,17 \\ 7,14 \end{array} \right\}$	7,34	7,90
51°	21,2	$\left. \begin{array}{c} 7,82 \\ 7,24 \\ 6,54 \\ 6,43 \end{array} \right\}$	7,01	19,8

Ici encore on constate la similitude des rapports $\Delta P/p-p_0$. La valeur moyenne de ces rapports est de 7,27 et l'écart maximum de 20 %, alors que les valeurs de $p-p_0$ varient entre elles comme de 1 à 10.

c. Étude de l'absorption du KCl en présence de potasse à 10 %.

Ces expériences s'effectuent avec l'appareil précédent. La potasse est préalablement titrée volumétriquement à l'acide chlorhydrique.

L'accord est moins bon que précédemment, mais la moyenne des valeurs se fixe à 6,78, l'écart maximum

restant de 42 % alors que les valeurs $p-p_0$ varient comme de 1 à 10.

TEMPÉ- RATURE.	$p-p_0$	$\Delta P/p-p_0$	MOYEN- NE.	$\varepsilon r.$
18°	1,3	6,71	6,71	"
31°	3,1	$\left. \begin{array}{c} 9,17 \\ 9,02 \\ 9,01 \\ 8,08 \\ 7,17 \\ 7,11 \end{array} \right\}$	8,23	25 %
51°	12,7	$\left. \begin{array}{c} 6,02 \\ 5,31 \\ 5,23 \\ 5,02 \end{array} \right\}$	5,39	18,6 %

Il semble donc bien que l'absorption soit proportionnelle à $p-p_0$. Nous aurons une meilleure confirmation par une méthode indirecte.

d. Détermination indirecte de la relation $P = f(p-p_0)$.

Supposons que la relation soit de la forme $A = \lambda (p-p_0)$ et reprenons le dispositif du tube horizontal décrit au chapitre II.



Figure 14

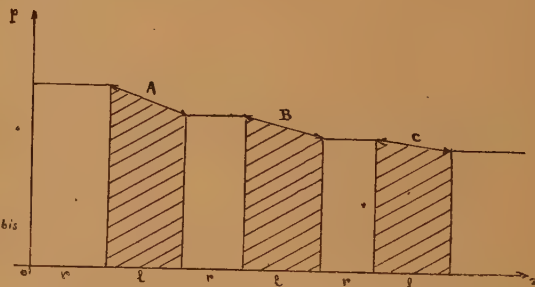


Figure 15 bis

Au-dessus d'une nacelle entre deux points d'abscisse (fig. 14) x et $x + dx$ la proportionnalité de l'absorption à la surface permet d'écrire la relation

$$dA = \lambda (p-p_0) c dx$$

c étant la largeur de la nacelle. Cette absorption dA se traduit par une diminution de l'eau contenue dans l'air, ce qui entraîne une diminution de la pression de vapeur d'eau. Ces variations sont proportionnelles

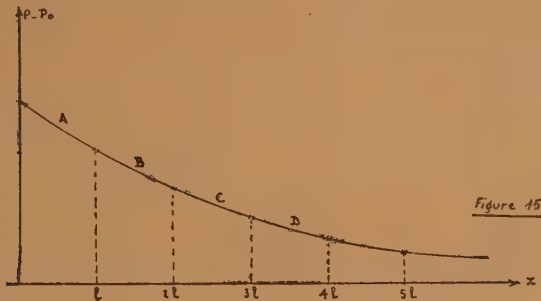
d'après la formule connue reliant la masse d'eau m à la pression f :

$$m = V \times a \times \frac{5}{8} \times \frac{f}{56} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} dp &= -a(p-p_0)dx \\ \frac{dp}{p-p_0} &= -adx \quad L(p-p_0) = -ax + b \\ p_0 &= C e^{-ax} \end{aligned}$$

Cette relation donne donc la valeur de $p-p_0$ au-dessus de chaque nacelle. Numérotons-les de 1 à n à partir de l'origine, et soit l leur longueur et r la distance qui les sépare.



On peut tracer la courbe ci-dessus (fig. 15 bis) où, au-dessus de chaque nacelle on a l'arc correspondant de la courbe $p-p_0 = Ce^{-ax}$ et où, entre chaque nacelle, on a un palier horizontal puisque $p-p_0$ est constant.

Pour la première nacelle, on a :

$$A = C \int_r^{l+r} e^{-ax} dx = \frac{C}{a} e^{-ar} (1 - e^{-la})$$

Pour la deuxième :

$$A = C \int_{l+r}^{2l+r} e^{-ax} dx = \frac{C}{a} e^{-ar} (1 - e^{-la}) e^{-a}$$

Pour la troisième :

$$A = C \int_{2l+r}^{3l+r} e^{-ax} dx = \frac{C}{a} e^{-ar} (1 - e^{-la}) e^{-2a}$$

Et, pour la nième :

$$A = \frac{C}{a} e^{-ar} (1 - e^{-la}) e^{-(n-1)a}$$

Autrement dit :

$$\begin{aligned} A_n &= \lambda' e^{-(n-1)a} \\ \text{Log } A_n &= -cn + b \end{aligned}$$

Telle est la relation qu'il s'agit de vérifier. Voici les

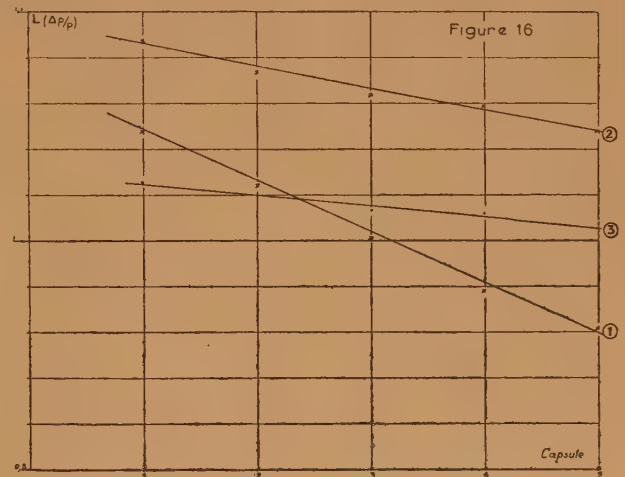
résultats de quelques expériences. Les courbes correspondantes sont tracées à la fig. 16.

NUMÉRO.	$\Delta p.$	Log. $\Delta p.$
1.....	18,14	1,258
2.....	13,20	1,120
3.....	10,12	1,005
4.....	7,75	0,889
5.....	6,46	0,810
1.....	27,25	1,435
2.....	23,38	1,368
3.....	20,78	1,317
4.....	19,73	1,295
5.....	17,41	1,240
1.....	13,65	1,135
2.....	12,27	1,098
3.....	11,63	1,065
4.....	11,51	1,061
5.....	9,86	0,993

Les points obtenus sont alignés et la relation :

$$\Delta P = \lambda (p-p_0)$$

est donc bien confirmée.



CHAPITRE VII.

Absorption et humidité relative.

Nous avons effectué cette étude en mettant le KCl en présence d'une atmosphère saturée de vapeur d'eau. C'est une condition qu'il est rare de rencontrer tout au moins sous nos climats, aussi est-il plus intéressant de faire appel à la notion d'humidité relative.

On appelle humidité relative à une température donnée le rapport entre la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère et la tension de vapeur de l'eau à la même température. Par exemple à 23° la tension

de vapeur d'eau est de 21 mm de mercure. Une humidité relative de 50 % correspondra à un air où la pression de vapeur d'eau sera de 10,5 mm.

Traçons donc sur la même feuille la courbe de tension de vapeur de l'eau de -5° à 35° , les courbes d'humidité relative 90 %, 85 % et 50 % qui s'en déduisent par une affinité, et la courbe de tension de vapeur de la solution saturée de KCl.

Nous savons que le chlorure de potassium ne peut absorber de l'eau que si la pression de vapeur d'eau dans l'air ambiant est supérieure à la tension de vapeur de l'eau à la même température. La considération des courbes de la fig. 17 montre qu'en gros le KCl n'absorbera de l'eau que dans une atmosphère dont l'humidité relative est voisine de 85 p. 100.

Ceci n'est d'ailleurs pas tout à fait exact. En effet, prenons une atmosphère à 25° avec une humidité relative de 80 p. 100. Cette atmosphère (pt A) aura une pression de vapeur d'eau de 19 mm de mercure. A cette température la solution saturée de chlorure de potassium a une tension de vapeur d'eau de 20 mm et il n'y aura pas absorption. Supposons que la température (pt B) de l'atmosphère tombe à 22° , sans modification de l'humidité de l'air. Le chlorure se refroidit progressivement et la tension de vapeur de sa solution saturée à 22° (pt D) devient 17 mm. A ce moment le chlorure absorbera de l'eau. Mais si par un moyen

quelconque on maintient le chlorure à 25° il restera parfaitement sec. Nous voyons donc qu'on peut toujours empêcher l'absorption d'eau en maintenant la température du chlorure supérieure de quelques degrés à celle de l'atmosphère. Cet écart de température est donné par la valeur maximum du segment XY (fig. 17) quand il se déplace entre les courbes de tension de vapeur de l'eau et la solution saturée en restant parallèle à l'axe des températures.

La figure montre qu'un écart de température de 4° à 5° suffit pour éviter toute absorption d'eau par le KCl jusqu'à 35° .

Nous voyons donc en résumé que l'absorption :

1° Est proportionnelle au temps, tant que la solution obtenue reste saturée;

2° Est proportionnelle, à la surface libre, mais dépend de l'état de cette surface;

3° Est proportionnelle à la différence ($p-p_0$) de la pression de vapeur d'eau dans l'air et de la tension de vapeur de la solution saturée de KCl;

4° Dépend des corps étrangers qui se trouvent en KCl, si la valeur de $p-p_0$ est plus grande pour ces corps que pour KCl;

5° Dépend de la température à laquelle le sel a été séché. Plus cette température est élevée et moins il est hygroscopique.

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE PRODUITS COUVRANTS.

CHAPITRE VIII.

Les chapitres précédents ont montré qu'il était possible de diminuer l'absorption en produisant des gros cristaux ou en employant du sel fondu. L'amélioration obtenue par ces divers procédés, surtout le dernier, n'est pas considérable. Il serait plus intéressant de maintenir l'engrais à 4° ou 5° au-dessus de la température ambiante, ce qui est une solution théoriquement parfaite mais peu pratique.

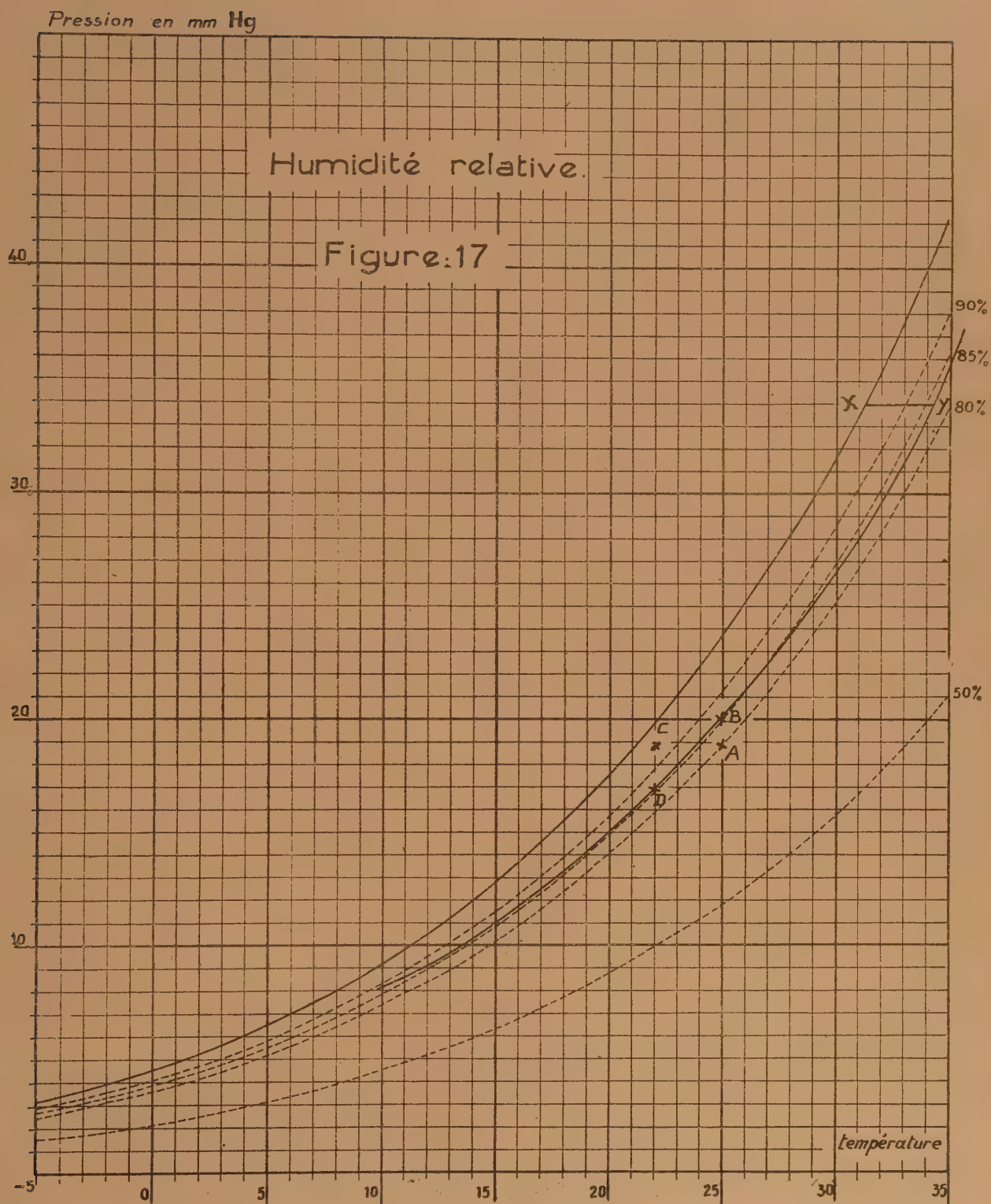
De toute façon on ne peut attendre aucun résultat satisfaisant du point de vue de l'absorption d'eau par l'addition d'un autre sel. Si pour ce sel la valeur de $p-p_0$ est supérieure à cette valeur calculée pour le chlorure, le résultat sera l'inverse de celui désiré. Si par contre la valeur de $p-p_0$ est inférieure à celle du chlorure, il n'y aura aucun effet, sauf si l'on introduit une quantité telle de ce sel que ce soit le chlorure de potassium qui joue le rôle de corps étranger.

La seule méthode qui nous reste consiste à agir sur la surface du grain ou sur son état de surface. Nous avons cherché à enrober le grain d'une pellicule aussi imperméable que possible à l'humidité, et avons étudié dans ce but un certain nombre de corps, principalement

des composés organiques. Parmi ceux-ci quelques-uns se sont révélés intéressants, mais bien entendu l'étude est loin d'être close et beaucoup d'autres corps restent à essayer.

Dans la première série d'essais, nous avons choisi une technique simple qui permettait d'utiliser les produits solides ou liquides en les mettant en solution dans un solvant approprié. On évaporait ensuite le solvant; la différence de poids permettait de déterminer le pourcentage du corps essayé. Préalablement des expériences avaient prouvé que les solvants utilisés (alcool éthylique, alcool méthylique, benzène, éther, acétone, essence de térébenthine) étaient sans influence sur l'absorption de l'eau par le chlorure de potassium.

Toutes les expériences ont été effectuées dans l'appareil qui a été représenté à la figure 7. Rappelons que chacune d'elles porté sur quatre capsules de produit traité et deux capsules-témoins de chlorure de potassium pur. Les capsules sont identiques, le poids de chlorure employé est de 0,500 g. Chaque expérience dure environ 10 heures et le débit d'air humide est sensiblement d'un litre à la minute. En comparant l'absorption des deux capsules-témoins à l'absorption obtenue dans des conditions bien déterminées (voir plus



haut, p. 12), on obtient pour tous les corps essayés des résultats strictement comparables. Rappelons que dans cette expérience ainsi définie :

T°..... = 17°.
 Durée. = 10 heures.
 Débit = 1 litre minute.
 Humidité . . = 11,5 mg.
 Poids de KCl = 0,500 g.
 Tamis. . . . = refus du tamis 100.

on obtenait une absorption de 8,32 %.

Passons en revue les résultats obtenus avec quelques produits.

CORPS.	SOLVANT.	P %	Δp %.
Huile de transformateur.	Benzène.	58,7	3,72
		29	7,97
		28,3	7,94
Huile de vaseline.	Benzène.	7,78	8,95
		2,01	8,40
Huile de lin.	Benzène.	10,96	8,65
		2,92	8,24
Huile de colza.	Benzène.	8,11	9,51
		7,57	9,51
		4,02	8,66
Huile d'amandes douces.	Alcool méthylique.	6,97	25,4
		2,33	14,1
Huile de résine.	Benzène.	15,6	8,03
		8	8,55
Huile de ricin.	Benzène.	3,80	8,31
Oléine.	Benzène.	3,72	8,46
Glycérine.	Benzène.	51,3	26,8
		2	9,44
		1,06	8,56
Lanoline.	Benzène.	4	7,75
		1,2	7,12
Vaseline.	Benzène.	6	0,90
		4,5	1,40
		2,1	2,60
		0,9	4,35
Graisse shell.	Benzène.	7,24	8,74
		4,40	8,62
Graisse minérale U. S. A. (q. v.).	Benzène.	3,87	8,89

CORPS.	SOLVANT.	P %	Δp %.
Graisse minérale U. S. A. (q. r.).	Benzène.	11,09	7,58
		3,38	8,30
Collophane.	Alcool absolu.	1	8,19
		2	7,97
Résine.	Alcool absolu.	3,2	7,91
		1,6	7,57
		0,8	7,95
		0,1	7,65
Bitume de Judée.	Benzène.	2,90	8,63
		1,27	8,58
		0,8	8,27
		0,4	8,19
Brai.	Benzène.	3,31	7,76
		0,50	7,51
		0,25	7,43
Gomme laque.	Alcool absolu.	2	8,25
		1	8,33
Humectine.	Eau.	10,0	26,90
Silicate de soude.	Eau.	87,36	20
		47,60	15
		9,78	20
Silicone.	Benzène.	4,50	6,40
		4,12	7,90
		4,24	8,15
Thio-latex.	Eau.	4,32	8,55
		8,01	9,50
Acétate de cellulose.	Acétone.	0,7	8,21
		10,0	5,93
Aucun agent.		"	8,32

Tous ces corps n'ont dans l'ensemble que peu d'influence sur l'absorption d'eau.

L'huile d'amandes douces, la glycérine, l'humectine et le silicate de soude augmentent nettement l'absorption. Au contraire, la vaseline la diminue, mais le pourcentage nécessaire est assez élevé.

Paraffine. — La paraffine est dissoute à chaud dans l'alcool absolu et le solvant est évaporé à des températures variables.

L'absorption change suivant le mode de traitement, comme le montre le tableau ci-dessous.

t°.	$\Delta p/p$ en %.
100°	7,60
60°	4,45
50°	3,45
30°	4,14

Les résultats sont moins bons à 60° et 100° car la paraffine s'est presque entièrement évaporée. A 30° au contraire elle n'a pas fondu et s'est répartie moins uniformément. Mais à 50° où la paraffine est visqueuse et a imprégné toute le grain de KCl après évaporation de l'alcool, les résultats sont meilleurs. En opérant dans ces conditions et en faisant varier le poids de paraffine incorporé on trouve les résultats suivants.

POURCENTAGE.	Δp en %.
0,2	7,17
1,0	2,24
1,8	2,62
1,7	2,77

Étant donnés les résultats obtenus avec le mazout une étude spéciale lui a été consacrée dans les chapitres suivants.

CHAPITRE IX.

Action du mazout sur l'absorption.

Les premiers essais ont été faits avec du fuel lourd courant en provenance de la Société générale des Huiles de Pétrole.

Des essais rapides entrepris sur des fractions de ce mazout ayant donné de bons résultats, une étude systématique a été entreprise.

1° Variation de l'absorption avec la température de distillation.

On a recueilli les fractions passant à la distillation entre les températures suivantes :

100°	280°-310°
100°-150°	310°-330°
150°-200°	330°-345°
200°-250°	345°-355°
250°-280°	355°

Chacune de ces fractions est appliquée par l'intermédiaire de sa solution dans le benzène qui est ensuite évaporé à 30°. Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant. On a cherché autant que pos-

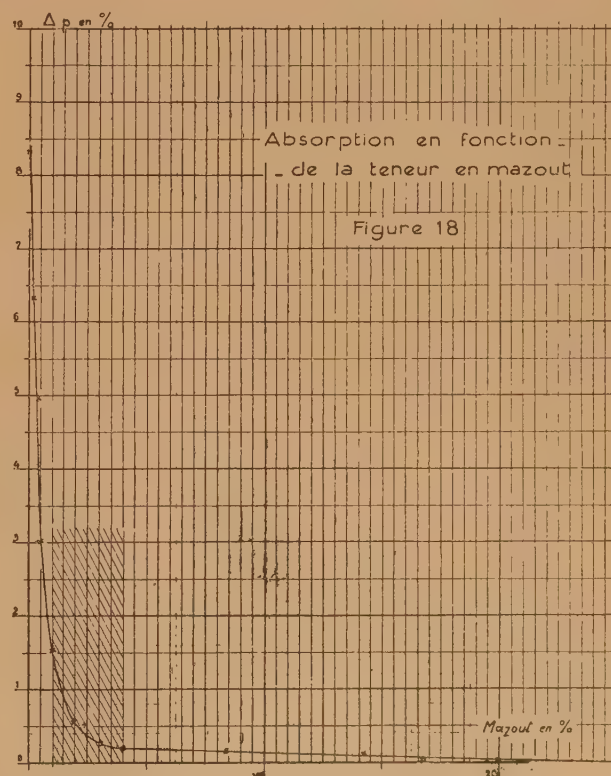
sible à garder le même poids de mazout dans chaque essai.

FRACTION.	MAZ %.	$\Delta p/p$ en %.
0 - 100.....	0,86	6,80
100 - 150.....	1,16	7,41
150 - 200.....	0,70	7,62
200 - 250.....	0,68	7,91
250 - 280.....	0,74	8,26
280 - 310.....	1,24	8,66
310 - 330.....	1,20	8,49
330 - 345.....	1,13	8,18
345 - 355.....	1,60	2,90
355.....	0,98	1,56
	0,00	8,32

L'absorption augmente donc quand la température de distillation du fuel utilisé croît jusqu'à 310°, puis diminue ensuite d'une façon extrêmement appréciable. La fraction intéressante commence entre 345° et 355°.

2° Action du pourcentage en mazout.

Ces expériences ont été effectuées avec le mazout précédent, en employant la fraction passant au-dessus de 355°.



La courbe correspondant à ces expériences est donnée figure 18. On constate que l'absorption diminue quand le poids de mazout employé augmente. Cette variation est très sensible de 0 à 1 % et presque nulle à partir de 4 %.

M %.	$\Delta p/p$ en %.
0,15	6,34
0,37	4,98
0,52	3,03
0,98	1,56
1,93	0,59
2,29	0,58
3,08	0,28
3,98	0,21
8,35	0,18
14,25	0,13
16,78	0,03
25,00	0,00

C'est donc entre 1 % et 4 % qu'il faut se placer pour avoir de bons résultats sans consommation exagérée de mazout.

3° Action du mazout sur divers sels hygroscopiques.

Le traitement avec la fraction indiquée plus haut a été appliqué au nitrate d'ammonium et au nitrate de calcium.

Le nitrate d'ammonium utilisé est un produit industriel granulé qui est déjà très stable. Au contraire, le nitrate de calcium n'avait subi aucun traitement. Il a été desséché pendant une dizaine de jours dans l'étuve à 150°, puis broyé. Dans les deux cas l'amélioration de la tenue de ces deux corps est incontestable comme le montre le tableau suivant.

CORPS.	MAZ. %.	Δp %.
$\text{NO}^3 \text{NH}^4$	0	7,44
	1,66	1,69
	4,52	0,43
$(\text{NO}^3)^2 \text{Ca}$	0	33,88
	0,36	27,11
	3,80	1,31
	12,64	0,64
KCl.	0	8,32

4° Mazout d'Irak.

Cet échantillon en provenance de l'Institut français du pétrole, est un « brut réduit d'Irak à 41,3 % » et est un produit normal de raffinerie.

Les essais à l'état pur n'ont donné aucun résultat appréciable. Employé à un pourcentage de 4,72 % il

est pratiquement sans action (absorption 8,30 au lieu de 8,32).

On le distille et en essayant diverses parties on obtient les résultats suivants :

t°.	MAZ. %.	Δp %.
État pur.....	2,25	8,24
	4,72	8,30
t > 300°.....	1,16	6,19
t > 360.....	3,42	2,20
330 - 360.....	4,00	8,32
320 - 330.....	3,64	8,91
310 - 320.....	4,66	8,17
290 - 310.....	1,92	9,15
265 - 290.....	6,78	8,10
	6,84	8,24
250 - 265.....	4,52	8,44
200 - 250.....	2,88	8,25
150 - 200.....	6,66	8,00
100 - 150.....	1,04	8,79
0 - 100.....	1,95	8,17

5° Mazout de Pechelbronn.

Nous avons reçu et étudié trois produits en provenance de Pechelbronn : le premier, sans dénomination, que nous avons appelé E_1 et considéré comme un échantillon moyen; les deux autres dénommés E_{447} et E_{532} .

Ces échantillons ont été essayés purs et distillés.

	t.	M. %.	Δp %.
E_1	État pur.....	8,5	7,52
		3,9	8,31
	0 - 345.....	4,0	8,58
	345 - 360.....	14,37	8,29
	t > 360.....	4,12	8,32
E_{447}		8,03	7,03
	État pur.....	11,5	7,50
		1,94	8,60
	0 - 300°.....	5,38	7,93
	300 - 350°.....	5,30	7,74
E_{532}	t > 350°.....	3,10	8,30
	État pur.....	17,00	0,62
		2,03	7,67
	0 - 300.....	3,21	1,57
		0,91	1,91
		0,38	4,94
	300 - 310.....	1,03	7,08
	310 - 360.....	1,60	1,35
	t > 360.....	0,96	8,20

Seul l'échantillon E₅₃₂ offre des propriétés intéressantes.

6° Produits de synthèse Fischer.

Dans le même ordre d'idées ont été essayés les produits solides et liquides de la synthèse Fischer en provenance de l'usine de Harnes (Courrières-Kuhlmann).

NATURE.	POIDS.	Δp %.
Cérésine 60 - 70.....	1,20	1,55
	1,00	1,48
	0,60	5,90
	0,84	4,84
	0,96	3,01
Mazout.....	0,26	7,53
	1,40	8,35
	2,50	8,23
	5,54	8,28
Mélanges mazout et cérésine 60..	1,60	2,98
	0,95	5,08

Ces diverses substances ont été essayées en solution dans du benzène. Seules les cérésines donnent des résultats intéressants.

Du nitrate de calcium a été desséché comme il a été indiqué plus haut (p. 24) et conditionné à la cérésine.

NATURE.	POIDS %.	Δp %.
Cérésine 60 - 70.....	2	16,10
	4	11,90
Cérésine 80 - 85.....	2	5,65
Sans agent	0	33,88

L'hygroscopicité du nitrate est donc nettement diminuée par le conditionnement aux cérésines, surtout par la cérésine 80-85.

7° Mélanges mazout et paraffine.

La paraffine, corps qui a donné d'excellents résultats, est dissoute à chaud dans le mazout employé au paragraphe 2.

La première colonne de ce tableau indique la composition des mélanges mazout, paraffine. On a, dans la dernière colonne, les résultats qu'on obtiendrait avec le même poids de mazout pur employé comme seul agent de conditionnement. Ces résultats ont été déduits de la courbe de la figure 18.

Quoique approximatifs, car une partie du pourcentage indiqué dans la deuxième colonne a trait à la paraffine, ces résultats montrent par comparaison que l'introduction de paraffine n'améliore pas le résultat.

TENEUR EN PAR.	POIDS %.	Δp %.	Δp % M. pur.
30 mmg. 6 cc.....	2,62	1,39	0,35
	5,68	0,45	0,20
	0,98	3,02	1,56
	2,00	2,20	0,55
40 mmg. 6 cc.....	0,62	2,91	2,50
	1,58	0,86	0,80
50 mmg. 6 cc.....	0,72	3,93	2,00
	1,34	0,78	0,96
70 mmg. 6 cc.....	0,90	1,83	1,60
	2,00	1,63	0,52
100 mmg. 6 cc.....	0,96	2,18	1,56
	1,80	1,03	0,64
	2,10	0,78	0,52

8° Application du mazout par pulvérisation.

Nous avons dit au commencement de cette étude que nous étudierions la prise en masse au double point de vue de l'absorption d'eau et de la résistance de l'agglomérat formé. L'étude de cette résistance que nous verrons plus loin nécessite des quantités de KCl plus importantes que dans le cas de l'absorption. Il ne pouvait donc être question d'appliquer le mazout, ou tout autre corps étudié, en solution dans le benzène.

Le mazout est donc appliqué en le pulvérisant à l'intérieur d'une enceinte aussi étanche que possible sur un jet de chlorure de potassium venant d'une goulotte inclinée (fig. 19).

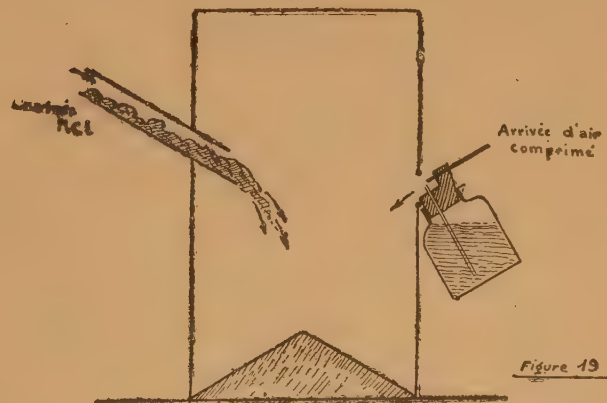


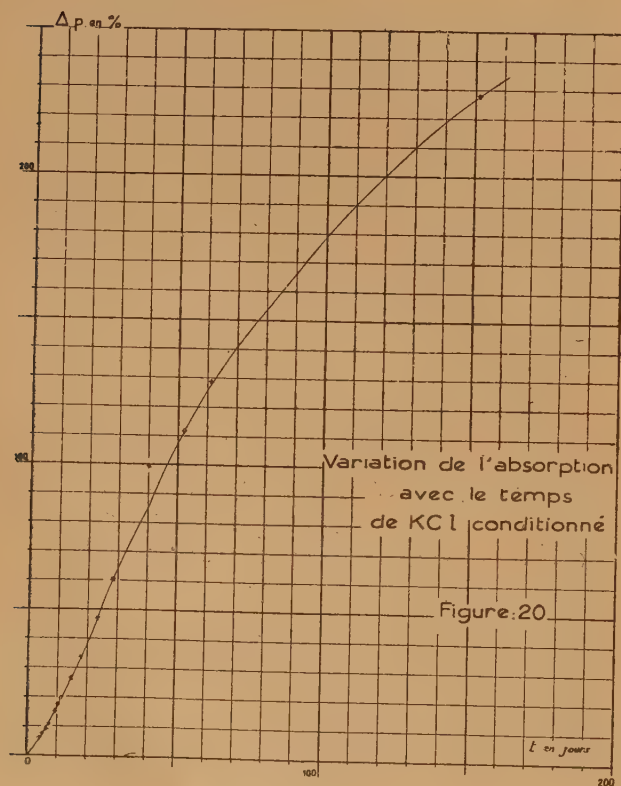
Figure 19

En même temps que le KCl ainsi conditionné était employé aux essais de résistance, une partie servait à mesurer l'absorption. Ces mesures effectuées sur des

mazouts de Pechelbronn ont donné les résultats suivants.

NATURE DU M.	t°.	M. %.	Δp %.
E ₁	0 - 345	1,42	4,60
		5,85	4,35
	345 - 360	1,94	5,66
		0,70	6,96
E ₄₄₇	0 - 300	1,45	4,59
		0,71	5,79
		0,96	1,43
		1,30	3,54
	300 - 350	1,39	6,56
		1,49	4,47
E ₅₁₂	0 - 300	3,12	5,74
		1,43	6,60
	300 - 310	1,41	5,81
	310 - 360	1,01	6,73
		1,43	7,22

La précision de ces expériences n'est pas excellente. En effet, malgré un brassage consciencieux, le produit obtenu ne peut être considéré comme homogène. Ainsi s'expliquent les anomalies observées notamment dans la série provenant de E₄₄₇.



Toutefois en comparant ce tableau avec le tableau d'absorption du paragraphe 5 (p. 24), on constate que des chlorures traités avec le même mazout dans des proportions identiques ou voisines, absorbent moins quand il est appliqué par pulvérisation que par l'intermédiaire d'un solvant. En effet, dans l'application au moyen du benzène, une part notable pénètre intimement le grain et devient inefficace alors que par pulvérisation le mazout reste à la surface et forme une meilleure enveloppe que dans l'autre cas.

9° Variation de l'absorption d'un produit conditionné avec le temps.

La question se posait de savoir si un produit conditionné absorbait de l'eau proportionnellement au temps, c'est-à-dire si l'effet du conditionnement subsistait en permanence ou ne se faisait sentir que pendant une durée limitée.

Nous avons donc étudié la variation de poids d'un pèse-filtre contenant 2 g de chlorure de potassium conditionné à la vaseline à 12,5 % et placé sous une cloche à eau.

La courbe de la figure 20 portant sur 150 jours d'essai montre que l'allure de l'absorption est la même que dans le cas d'un chlorure non conditionné et que, par conséquent, l'action du produit de conditionnement est permanente.

CHAPITRE X.

Action des réactifs de flottation.

Depuis quelques années on cherche à préparer industriellement les chlorures de potassium par flottation. Il était intéressant d'étudier les réactifs employés pour connaître leurs propriétés à l'égard de la prise en masse.

Ces essais ont porté sur sept réactifs dont deux fournis par les Potasses d'Alsace.

Au cours d'une première série d'essais, ces réactifs ont été dissous dans l'alcool ou le benzène et versés sur le chlorure, le solvant étant évaporé comme précédemment. Ces essais n'ont donné aucun résultat, sauf à des concentrations importantes, ce qui est tout à l'opposé des méthodes de flottation.

DÉNOMINATION.	R. F. %.	Δp %.
As ₁	9,2	5,63
As ₂	13,0	5,92
As ₃	7,6	7,36
As ₄	9,6	7,40
As ₅	2,0	8,31
As ₆	1,8	8,39

Dans une deuxième série d'essais, le réactif en solution dans l'alcool ou le benzène est versé sur du KCl. On ajoute une solution saturée de KCl et on agite longuement.

As₁, amine stéarique.

As₂, amine oléique.

As₃, acétate de laurylamine.

As₄, laurylsulfate de Na.

As₅, acétate d'amine en C₁₆ et C₁₈.

flottation n'ont pas ou peu d'action sur l'absorption de l'eau.

Une exception doit être faite cependant pour le réactif des Potasses, Armac HTD, qui présente des propriétés remarquables.

CHAPITRE XI.

Action de produits divers et conclusion.

Nous avons rassemblé dans ce chapitre quelques expériences portant sur des corps solides dont nous étudierons l'action dans les chapitres suivants. Il était intéressant de voir comment ces corps insolubles dans l'eau — indépendamment de leur action sur la résistance — agiraient sur l'absorption.

DÉNOMINATION,	P ‰.	p ‰.
Kieselguhr.	5	7,83
Brique T 300.	10	6,83
Résidu de résidu T 300.	5	8,30
	5	7,76

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, ces corps n'ont pas ou peu d'action. Seul le grand degré de finesse de quelques-uns leur permet de constituer une sorte d'enveloppe autour du grain de chlorure et de diminuer ainsi, mais faiblement, l'absorption.

En résumé, nous avons donc appris :

1° Que la vaseline, la paraffine, les cérésines de la synthèse Fischer avaient une influence notable sur l'absorption d'eau à des concentrations relativement faibles;

2° Que certains mazouts possédaient les mêmes propriétés, notamment les fractions passant de 330° à 360°. Il n'est pas exclu, vu les conditions de distillation, qu'il se soit produit un cracking;

3° Que l'absorption décroît quand la concentration du produit de conditionnement augmente et que dans le cas du mazout des concentrations allant de 1 à 4 % sont particulièrement favorables;

4° Qu'il est préférable d'appliquer un agent de conditionnement liquide par pulvérisation ou mélange, plutôt que par l'intermédiaire d'un solvant volatil;

5° Que les réactifs de flottation étaient en général sans action à l'exception de l'un d'entre eux qui présentait des propriétés intéressantes.

DÉNOMINATION.	R. F. ‰.	P ‰.
As ₁	0,05 0,10	11,84 11,14
As ₂	0,10 0,05	6,75 10,37
As ₃	0,05 0,10	10,44 6,21
As ₄	0,05	6,97
As ₅	0,05 0,10	6,73 5,74

Enfin, nous avons étudié la tenue à la vapeur d'eau de KCl flotté dans une cellule.

DÉNOMINATION.	0,01	0,1	0,10
As ₁	6,69	5,79	6,65
As ₂	4,67	6,28	5,05
As ₃	8,63	6,81	5,31
As ₄	7,72	6,31	6,79
As ₅	9,58	6,23	6,63
Armac 16 D.	2,18	4,49	6,65
Armac HTD.	4,56	0	0,49

Nous voyons donc qu'en règle générale, quel que soit le mode d'application et la concentration du réactif — dans les limites d'emploi usuel — les réactifs de

TROISIÈME PARTIE : ÉTUDE DE LA RÉSISTANCE.

CHAPITRE XII.

Étude de la résistance du KCl pur
et du KCl industriel.

Il s'agissait avant tout de trouver un procédé qui permette de chiffrer la prise en masse et de classer la solidité du bloc formé.

Nous avons essayé de former de petites éprouvettes en séchant par évaporation, dans de petits tubes en matière plastique, une pâte formée de chlorure de potassium et de solution saturée. La prise en masse une fois effectuée, on déchire l'enveloppe et on mesure à la presse la pression nécessaire à la rupture de ces éprouvettes.

Ces expériences ne sont pas concluantes car les résultats ne sont pas concordants. Cela vient principalement de la mauvaise détermination du point de rupture à la presse, car l'éprouvette se tasse et s'effrite plus qu'elle ne cède brusquement.

On a préféré prendre le procédé suivant. On forme dans des moules en bois paraffinés des éprouvettes de 10 cm de long et de 1 cm² de section (fig. 21). On encastre l'extrémité de chaque éprouvette en l'enfonçant de 2 cm dans un moule de même dimension et on charge progressivement jusqu'à rupture un plateau reposant à 1 cm de l'autre extrémité.

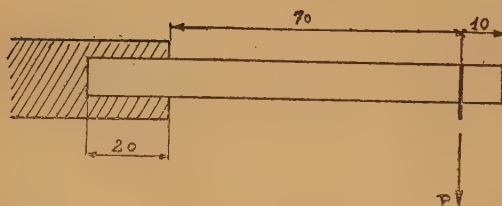
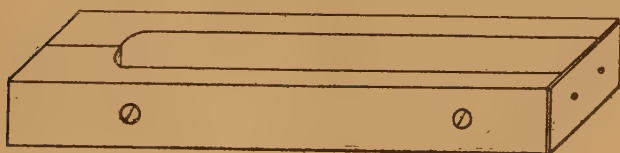


Fig. 21.

Ce procédé donne des résultats assez sûrs en prenant quelques précautions. Tout d'abord en se basant sur les essais de résistance des ciments on compose chaque

série d'expériences de six éprouvettes identiques. On écarte les deux résultats extrêmes et on prend comme valeur la moyenne des quatre autres.

Une attention très grande doit être portée, durant l'évaporation de l'eau, à la disposition des lingotières dans l'étuve. Pour éviter au maximum les écarts au départ de l'eau on n'utilisera pas toute l'étuve, mais seulement le rayon supérieur en répartissant les lingotières symétriquement.

La pâte employée pour la formation des éprouvettes se compose de 100 g de KCl pur ou conditionné avec 25 cm³ de solution saturée de KCl. Les éprouvettes sont ensuite abandonnées trois jours à l'étuve électrique 80° puis démoulées et brisées.

Signalons que les Américains mesurent la résistance des engrais pris en masse en mesurant le temps nécessaire à un foret donné tournant à une vitesse donnée pour forer un trou de profondeur donnée. Cet intéressant procédé ne peut être appliqué à des essais de laboratoire sur de petites quantités.

1° Action du grain. Chlorure cristallisé.

On a mesuré la résistance de lingots formés avec des grains compris entre deux tamis donnés. Ainsi qu'il était facile de le prévoir, la résistance est d'autant plus forte que le produit est plus finement pulvérisé (fig. 22).

DÉNOMINATION.	R MOY.	R MIN.	R MAX.
Refus tamis B.	20,0	10	50
Refus tamis 50.	192,0	170	220
Refus tamis 70.	302,0	200	350
Refus tamis 100.	372,5	300	440
Refus tamis 150.	452,5	420	490
Refus tamis 300.	1.025,0	1.000	1.110
Tamis 300.	1.666,0	1.500	1.800

2° Action du grain. Chlorure fondu.

Refus tamis B 0;
Refus tamis 50 125;
Refus tamis 70 197.

Il n'a pas été possible d'opérer avec des tamis plus fins vu la nécessité d'employer 100 g à chaque expérience. Or, il est difficile, à la granulation, de recueillir une telle quantité de petits grains.

3° Mesures de résistance sur les chlorures industriels.

Ces expériences ont eu lieu sur les chlorures en provenance des mines d'Alsace sans tamisage préalable.

DÉNOMINATION.	R.
Anna 62 %.....	492
Amélie 60 %.....	340
Rodolphe.....	317,5
Anna 60 %.....	315
Marie-Louise.....	274
Fernand.....	264

Remarquons que cet ordre de résistance n'apporte

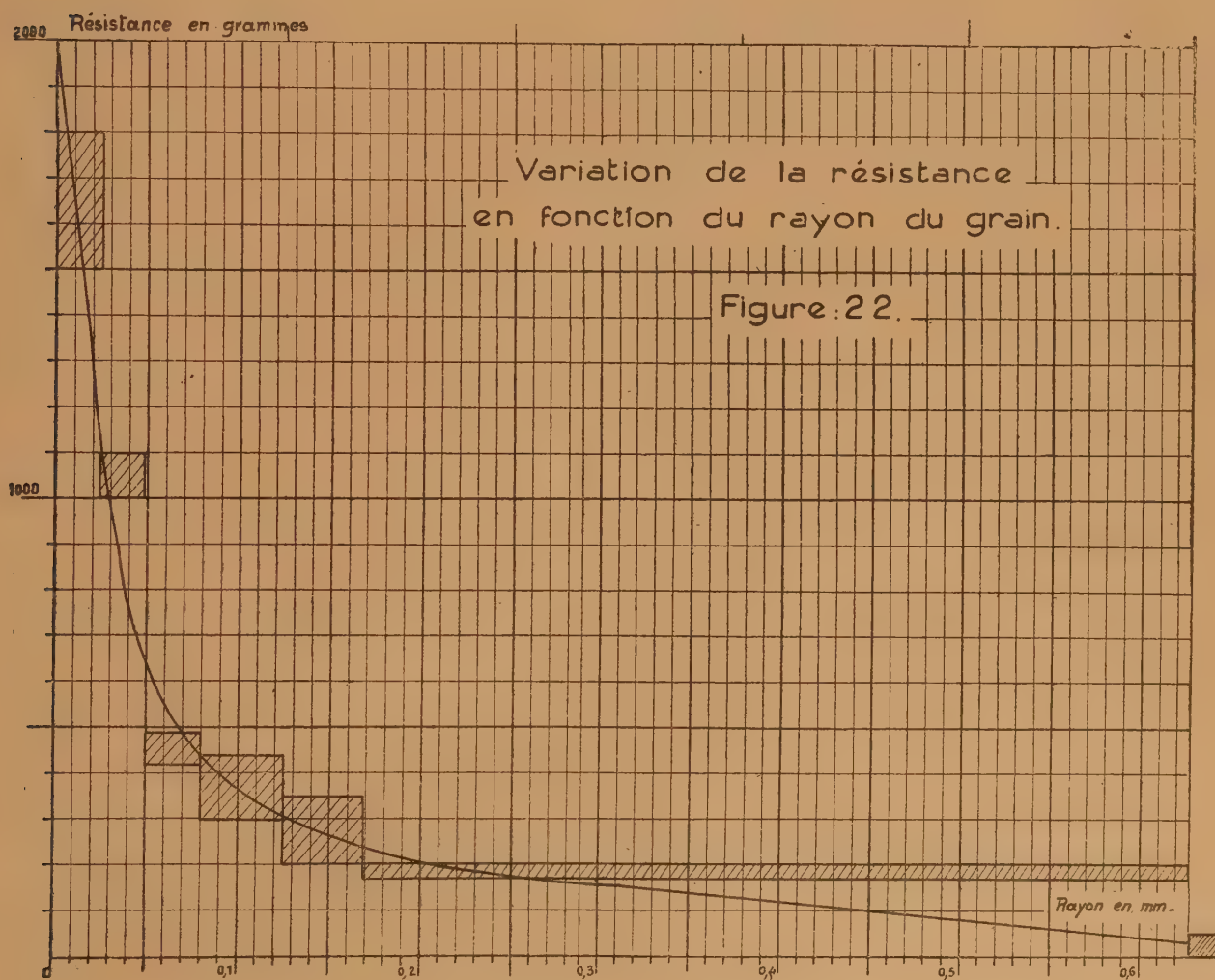
aucune indication par comparaison avec l'ordre des absorptions ou des teneurs en NaCl ou MgCl^2 .

On ne peut également en déduire rien de précis vis-à-vis de leur tenue par rapport au chlorure pur, étant donnée la différence de granulation.

CHAPITRE XIII.

Action de différents corps sur la résistance.

On prépare des pâtes en mélangeant du chlorure de potassium ne passant pas au tamis 100 et un poids connu de l'agent de conditionnement pour avoir un poids total de 100 g et en malaxant avec 25 cm³ de solution saturée en KCl.



Voici les résultats de quelques essais.

NATURE DU CORPS.	P %.	R.
Sable de Fontainebleau.....	1	317,5
	2	432,5
	5	380
	10	400
	20	387,5
Kaolin.....	1	362,5
	2	492,5
	5	712,5
	10	860
	20	850
Résine.....	5	405
	10	507,5
	20	500
Brai.....	2	302,5
	5	395
	10	414
	20	516
Calcaire.....	2	427,5
	5	432
	10	408
	20	600
	35	512,5
	50	630
	100	0
Phosphate tricalcique.....	10	520
	20	450
	20	402
Phosphate bicalcique pur.....	35	300
	50	0
	100	0
Phosphate bicalcique industriel (P. E. C.).....	10	575
	20	545
	35	461
	50	370
Phosphate bicalcique industriel (des Potasses).....	10	400
	20	564
	35	325
	50	450
Kieselguhr (en provenance de l'I. G.).....	2	236
	5	350
	10	300
	20	0
	50	0

NATURE DU CORPS.	P %.	R.
Talc.....	5	570
	20	100
	35	160
	50	123
Résidu de résidu R. T. 100.....	1	402
	2	570
	5	692
	10	565
	20	598
	35	787
Résidu de résidu (calciné à 800°).....	50	600
	100	367,5
Tamis 300.....	10	492,5
	20	842,5
	35	760
	50	850
Résidu de résidu (calciné à 1.000°).....	100	237
	10	737
	20	675
	35	760
Cr ² O ³	50	267
	10	880
	20	658
Cr ² O ³	35	500
	50	600
	5	634
	10	450
Cr ² O ³	20	362
	35	20
	50	0

L'examen de ce tableau montre :

1° L'influence de la quantité de corps introduit est loin d'être aussi nette que dans le cas de l'absorption d'eau.

Dans certains cas (Cr²O³, bicalcique pur, tricalcique) la résistance décroît quand la proportion d'agent de conditionnement augmente.

Dans d'autres cas (sable de Fontainebleau, résine, brai, calcaire) la résistance croît avec la proportion.

Dans les autres la résistance passe par un maximum.

2° L'influence de la granulation est manifeste.

Le kieselguhr et le talc, produits très fins, donnent des résultats ainsi que le Cr²O³ à grain très fin.

3° Nous verrons plus loin que ces conditions d'essais sont très dures et que des corps donnant par cette méthode des résultats passables sont d'un bon emploi dans les conditions courantes.

En conséquence, compte tenu de la valeur de la

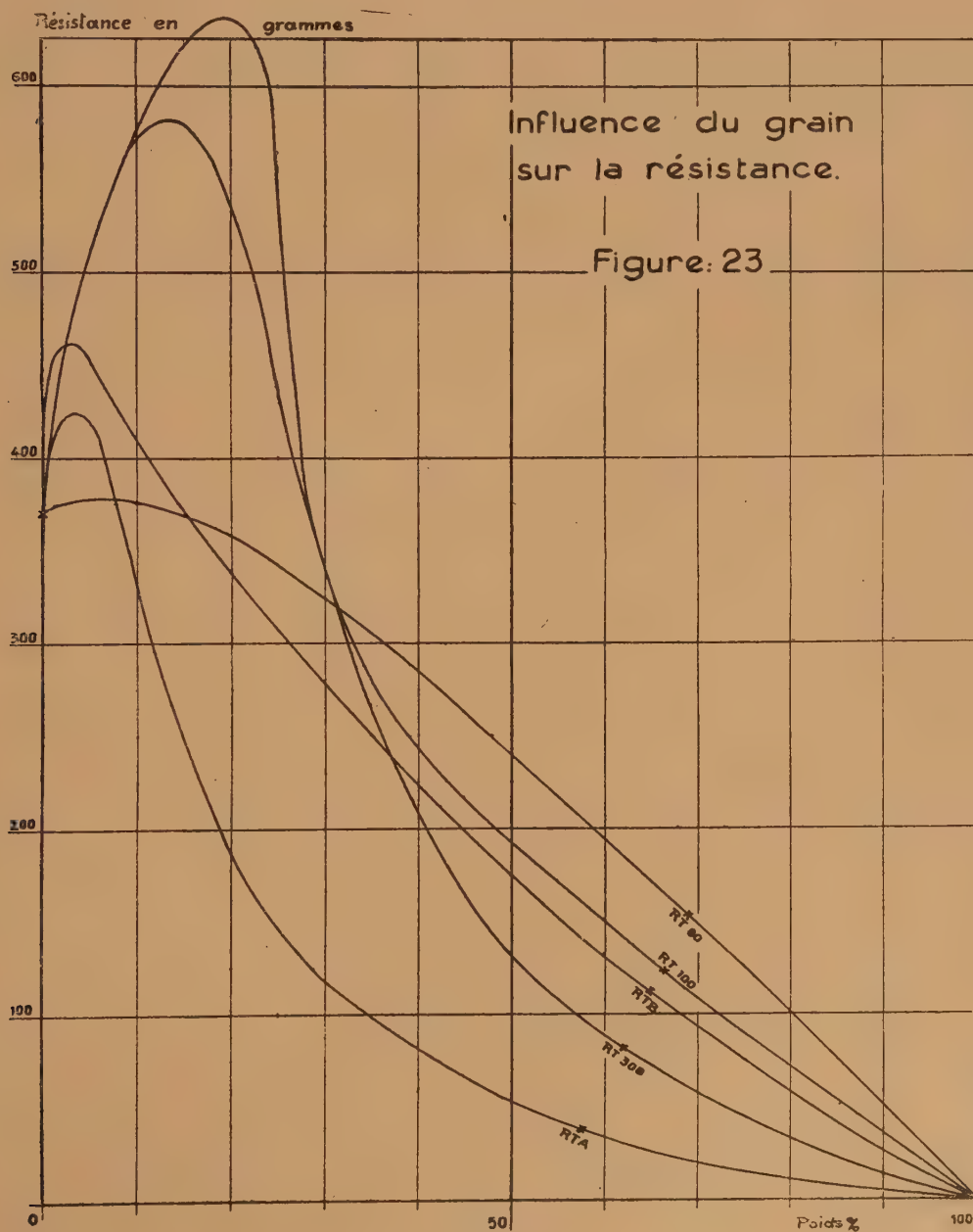
résistance du KCl pur de grain défini par le refus du tamis 100 qui est de 372,5 on trouve comme produits acceptables par ordre d'intérêt :

- le kieselguhr;
- le talc;
- le sable de Fontainebleau.

Pour étudier avec plus de précision l'effet de la granulation sur la résistance, on a choisi un corps couvrant qui a été utilisé en Allemagne pendant la guerre en remplacement du Kieselguhr : il s'agit de la brique pilée.

GRANULATION.	5 %.	10 %.	20 %.	35 %.	50 %.	PUR.
RTB.....	465	354	285	274	234	0
RTA.....	420	365	280	140	50	0
RT 80.....	376	362	372,5	275	262,5	0
RT 100.....	478	508	635	278	258	0
RT 300.....	420	573	532	355	54	0

Sans qu'on puisse donner une certitude sur la forme exacte des courbes, vu l'imprécision des mesures, il est



curieux de constater la variation progressive du faisceau de la fig. 23. Il montre que le plus intéressant est d'employer les grosses granulations et peut-être les très fines. De plus quand l'agent de conditionnement a une grosseur de grain voisine de celle du produit étudié, il semble se produire des phénomènes analogues aux phénomènes de résonance, la résistance semblant exaltée pour de faibles teneurs de l'agent introduit.

CHAPITRE XIV.

Action des réactifs de flottation.

Le KCl pour ces expériences sera préparé de deux façons différentes.

Ou bien l'on incorporera le réactif, en solution dans l'eau et l'alcool, à la masse de KCl dans un verre en pied en agitant, et l'on ajoutera la quantité habituelle de solution saturée.

Ou bien on fera flotter le KCl dans une cellule avec la quantité de réactif et séchera à l'étuve. La solution saturée sera ajoutée ensuite.

Les résultats donnés par ces deux méthodes sont différents.

1° Sans cellule de flottation.

DÉSIGNATION DU RÉACTIF.	QUANTITÉ DE RÉACTIF.			
	1.	0,1.	0,05.	0,01.
Amine stéarique	0	0	20	236
Amine oléique	0	50	200	285
Acétate de laurylamine	0	0	250	350
Laurylsulfate de Na	0	254	260	300
Acétate d'amines en C 16 et C 18...	0	0	0	200

2° Avec cellule de flottation.

Les meilleurs résultats obtenus dans le premier cas s'expliquent par la présence totale du réactif au moment de la prise en masse, alors que dans le deuxième cas une partie du réactif a pu rester dans la solution saturée.

Les résultats obtenus avec les réactifs de flottation sont dans l'ensemble remarquables. Ils n'ont — nous l'avons vu — à l'exception des deux Armac, qu'une influence faible sur l'absorption, mais cette infériorité est compensée largement au moment de l'aggloméra-

tion. Pour le chlorure de potassium flotté il n'y a pas de problème de prise en masse.

DÉSIGNATION DU RÉACTIF.	QUANTITÉ DE RÉACTIF.		
	0,1	0,05	0,01
Amine stéarique	150	137	375
Amine oléique	0	0	400
Acétate de laurylamine	100	410	320
Laurylsulfate de Na	408	450	200
Acétate d'amines en C 16 et C 18	0	185	385
Armac HTD	133	175	440
Armac 16 D	20	0	0

CHAPITRE XV.

Action du mazout pulvérisé.

Nous avons pulvérisé du mazout avec l'appareil décrit précédemment sur du KCl de grain défini par le refus au tamis 100 et étudié la résistance de lingots formés avec ce produit.

Nous avons étudié ce problème sous deux formes. Action de différentes sortes et de différentes fractions de mazout et variation de la résistance des éprouvettes en fonction de la quantité de mazout pulvérisé.

1. Action de différentes sortes de mazout.

Nous n'avons étudié ici que les échantillons en provenance de Pechelbronn. La concordance excellente

DÉSIGNATION.	FRACTIONS.	MAZOUT %.	R.
E ₁	0° — 345°	0,70	0
	345° — 360°	0,69	20
E ₄₄₇	0° — 300°	1,45	42,5
	300° — 350°	3,12	0
	pur.	1,40	100
E ₅₃₂	0° — 310°	1,43	18
	300° — 310°	1,41	15
	310° — 330°	1,01	40
	330° — 360°	1,43	0

des résultats de ces expériences, faites sur des mazouts ayant des propriétés très différentes, notamment du point de vue absorption, nous a dispensé de pousser plus loin l'étude des échantillons.

L'examen de ce tableau montre bien que quelle que soit la nature et la fraction du mazout employé, les résultats sont excellents. Seules peuvent intervenir pour le choix du mazout employé la couleur et l'odeur que ces produits peuvent donner au chlorure.

Nous ne croyons pas que ce soient là des questions qui peuvent créer beaucoup de difficultés ayant eu en main des échantillons de chlorure américain qui se vendent couramment aux États-Unis malgré leur couleur brunâtre très prononcée.

2. Variation de la résistance avec le pourcentage du mazout.

Nous n'avons étudié cette action que sur deux frac-

tions seulement, l'une est E_1 $0^\circ-345^\circ$ et l'autre E_{447} $300^\circ-350^\circ$.

DÉSIGNATION.	M %.	R.	M %.	R.	DÉSIGNATION.
E_1 $0^\circ-345^\circ$	0,70	0	0,71	50	E_{447} $300^\circ-350^\circ$.
	1,42	10	0,96	40	
	5,85	33	1,30	33	
	6,78	0	1,38	25	
			1,59	20	
			3,12	0	

L'examen de ce tableau montre que la quantité de mazout pulvérisé n'a qu'une faible influence sur la résistance des lingots. Il en faut de faibles quantités (0,5 à 0,7 %) pour que le chlorure s'effrite et l'amélioration obtenue en augmentant la teneur en mazout est hors de proportion avec cet accroissement.

QUATRIÈME PARTIE.

CHAPITRE XVI.

Autre mesure de la prise en masse.

Nous avons dit que la prise en masse des engrais posait un double problème : à l'industrie du point de vue stockage et à l'agriculture du point de vue épandage.

L'étude précédente correspond au point de vue industriel : facilité de manipuler l'engrais qui est resté en tas sous un hangar, dans un silo, dans une péniche ou un wagon.

En nous plaçant au point de vue de l'agriculteur, nous avons employé une méthode américaine de mesure qui consiste à prendre l'engrais, en sac, et à le placer dans des conditions favorables à la prise en masse. On laisse alors tomber le sac d'une certaine hauteur et on tamise les morceaux d'engrais recueillis.

La proportion d'engrais restant sur un tamis donné permet de chiffrer assez exactement la prise en masse.

Nous nous sommes inspiré de cette technique en mettant dans des sacs en toile 80 à 100 grammes de chlorure de potassium préalablement conditionné, de grain défini par le refus au tamis 100. Ces sacs séjournent dix jours sous une cloche humide, puis sous une cloche parcourue par un courant d'air sec jusqu'à ce qu'ils soient revenus à leur poids initial. On les laisse alors tomber d'une hauteur de deux mètres sur un sol en ciment et on tamise le chlorure sur un tamis dont les mailles ont 1,25 mm de large.

Dans chaque série d'expériences, à côté des sacs contenant du chlorure traité on met des sacs de KCl pur comme terme de comparaison.

1. Traitement au Kieselguhr à 10 %.

	Kieselguhr à 10 %.				
P. KCl.....	81,8	81,2	81,5	81,2	80,9
P. Refus Tamis A.....	1,8	2,8	4,1	4,1	3,8
Refus Tamis A %.....	2,2	3,5	5,0	5,0	4,7
Moyenne.....	4,56 %.				
	KCl pur.				
P. KCl.....	81,4	81,3	81,2	81,2	81,0
P. Refus Tamis A.....	40,5	23,7	38,2	30,7	22,4
Refus Tamis A %.....	49,8	29,2	46,9	37,8	27,8
Moyenne.....	38,31 %.				

2. Traitement au Kieselguhr 5 %.

	Kieselguhr 5 %.			KCl pur.	
P. KCl.....	81	68,5	65,1	76,1	76,2
P. Refus Tamis A.....	38,9	42,2	27,3	54,0	44,2
Refus Tamis A %.....	48,0	61,6	41,9	70,9	58,1
Moyenne.....	50,5 %.			64,5 %.	

3. Traitement au réactif de flottation.

	As_2 à 0,01 %.			KCl pur.	
P. KCl.....	70,5	70,1	65,1	63	62,8
P. Refus Tamis A.....	0	0	0	32,7	33,3
Refus Tamis A %.....	0	0	0	51,9	53,0
Moyenne.....	0 %.			52,5 %.	

4. *Traitement au mazout.*

	Mazout.		KCl pur.	
P. KCl.....	79,4	83,2	87	73,6
P. Refus Tamis A.....	5,5	11	48,3	22,4
Refus Tamis A %.....	6,9	13,2	55,5	30,4
Moyenne.....	10,1 %		43 %	

Expérience faite avec le mazout du chapitre IX, fraction passant de 345° à 355° à une concentration de 1,44 %.

	Mazout E ₅₃₂ 310-360 1,43 o/o.				
P. KCl.....	81,7	81,5	76,2	79	81
P. Refus Tamis A.....	7,7	8,5	8,5	10,1	4,8
Refus Tamis A %.....	9,42	10,43	11,15	12,79	5,93
Moyenne...	9,95				
	Mazout E ₁ pur à 1,33 %.				
P. KCl.....	80,9	81,9	81,4	62,8	80,7
P. Refus Tamis A.....	11,5	20,6	11,4	8,5	19,3
Refus Tamis A %.....	14,2	25,1	14,0	13,5	23,9
Moyenne...	13,92				
	KCl pur.				
P. KCl.....	81,3	80,8	80,8	80,5	80,7
P. Refus Tamis A.....	56,8	65,7	51,1	50,9	49,3
Refus Tamis A %.....	69,9	81,3	63,2	63,2	61,1
Moyenne...	67,7				

En résumé, en prenant comme unité le pourcentage trouvé pour le KCl pur, nous aurons suivant les différents modes de conditionnement :

KCl pur.....	1
Kieselguhr 10 %.....	0,12
Kieselguhr 5 %.....	0,78
AS ₅ 0,01 %.....	0
M 345-355 1,44 %.....	0,23
E ₅₃₂ 310-360 1,43 %.....	0,15
E ₁ pur 1,33 %.....	0,20

Nous trouvons donc la confirmation de l'intérêt de la flottation. L'action du kieselguhr est intéressante mais la concentration nécessaire est trop forte. Remarquons cependant qu'à égale concentration les résultats trouvés par cette méthode sont meilleurs que ceux trouvés par la mesure de rupture des éprouvettes, ce qui montre, comme nous l'avions dit, que ces derniers essais sont trop durs. Le mazout donne des résultats fort honorables et a surtout l'intérêt d'être appliqué en faible quantité.

Remarquons enfin que cette méthode de mesure ne donne pas une image exacte de la réalité. En effet, les blocs et morceaux provenant des sacs sont passés sur le tamis avec le minimum d'agitation, de manière à ne pas désagréger les blocs. Or, notamment pour le mazout, les morceaux restant sur le tamis s'émiettent au simple contact des doigts, alors que les blocs de KCl pur ne s'émiettent pas quand on serre dans la main. Il faut donc considérer les résultats précédents comme pessimistes.

CONCLUSION.

Nous pouvons donc à la fin de cette étude résumer ainsi l'influence des divers facteurs qui agissent sur l'hygroscopicité du chlorure de potassium.

L'absorption d'eau par ce sel :

1° Est proportionnelle au temps jusqu'à l'obtention d'une solution non saturée. Elle croît ensuite beaucoup moins vite, la courbe présentant une branche parabolique;

2° Est proportionnelle à la surface libre. En conséquence, le corps finement broyé absorbera plus d'eau qu'en gros cristaux. Elle dépend aussi de l'état de la surface : le chlorure fondu est moins hygroscopique que le chlorure cristallisé;

3° Est proportionnelle à la différence $p-p_0$ de la pression de vapeur d'eau dans l'air et de la tension de vapeur de la solution saturée de chlorure à la même température;

4° Dépend de la température à laquelle on a séché le chlorure. Plus cette température est élevée et plus l'absorption est faible;

5° Dépend de la température. Il faut pour expliquer simplement cette action introduire la notion d'humidité relative, rapport entre la pression de vapeur de l'eau dans l'air et la tension de vapeur saturante de l'eau à la même température. On peut supprimer totalement l'absorption d'eau en maintenant la température du sel à 5° au-dessus de celle de l'atmosphère;

6° Dépend des corps étrangers qui se trouvent mêlés au KCl, si la valeur de $p-p_0$ est plus grande pour ces corps que pour le chlorure de potassium. En particulier, les chlorures de sodium et de magnésium qui se trouvent fréquemment avec ce sel favorisent l'absorption d'eau.

D'autres corps insolubles dans l'eau ont une grande influence sur l'absorption et la diminuent notablement.

Citons en particulier la paraffine, les cérésines de la synthèse Fischer, la vaseline, certaines espèces de fuel et notamment les fractions passant vers 350°.

La prise en masse qui est la conséquence de l'hygroscopicité peut être évitée en diminuant ou supprimant l'absorption d'eau d'après les résultats indiqués ci-dessus.

De plus la cohésion du chlorure de potassium après évaporation de l'eau absorbée dépend des facteurs suivants :

1° Grosseur des cristaux. La résistance est beaucoup plus grande pour un produit fin que pour un produit à gros grains;

2° État de surface. Le chlorure fondu ne présente que peu de résistance;

3° Corps étrangers. La pulvérisation de 1 % de mazout supprime presque totalement la cohésion.

Quant au chlorure de potassium flotté, s'il continue à être hygroscopique il ne prend plus en masse.

Contrairement aux résultats trouvés aux États-Unis, il ne semble pas que des produits inertes comme le calcaire, les phosphates bi et tricalcique aient une action intéressante.

Seul le kieselguhr peut présenter un certain intérêt mais demande à être appliqué en trop grande quantité pour être suffisamment efficace.

La protection contre l'humidité par le fuel, la paraf-

fine ou les cérésines peut être étendue à d'autres engrais. Mais il faudra tenir le plus grand compte des positions des courbes d'humidité relative et de la courbe de tension de vapeur de la solution saturée du corps envisagé.

Si l'on se trouve en présence d'un corps comme le KCl qui n'absorbe de l'eau sous nos climats qu'à une forte humidité relative (85 %) on peut négliger l'absorption d'eau et se préoccuper uniquement de la résistance des masses formées. Dans un tel cas, n'importe quel fuel — compte tenu de l'odeur et de la couleur — en faible proportion convient.

Si au contraire l'on se trouve en présence d'un engrais comme le nitrate d'ammonium ou le nitrate de calcium qui absorbent l'eau à des humidités relatives beaucoup plus faibles, la question de la tenue de l'engrais à l'humidité se pose avant tout. Il faut donc chercher un produit couvrant très efficace qu'on pourra trouver dans les fractions lourdes des fuels.

Ces résultats ne sont donc que des résultats généraux. Ils ne peuvent être appliqués qu'après une étude particulière du cas qui se présente en tenant compte essentiellement du climat où doit être employé l'engrais et des propriétés de la solution de celui-ci. Il semble que l'emploi du fuel puisse être étendu d'une manière satisfaisante à beaucoup d'engrais, mais il reste encore beaucoup de corps organiques dont l'action peut également être pleine d'intérêt.

Bibliographie.

ROSS, YEE, S. B. HENDRICKS, *Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.)*, 37, p. 1079-84, 1945.

KRASE YEE BRAHAM, *Chem. Met. Eng.* 32, p. 241, 1925.

P. MILLER, G. A. LENAENS, W. C. SAEMAN et M. R. DOHLEN, *Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.)*, 38, p. 709, 1946.

J. R. ADAMS, A. R. MERZ, *Ind. Eng. Chem.*, 21, p. 305, 1929.

J. R. ADAMS, WHITTAKER, *Ind. Eng. Chem.*, 29, p. 1144, 1937.

A. R. MERZ, W. H. FRY, J. O. HARDESTY, J. R. ADAMS, *Ind. Eng. Chem.*, 25, p. 136, 1933.

DAMIENS, *Ind. Eng. Chem.*, 31, p. 903, 1939; *Bull. Soc. Chim. (5)*, 2, 1893-1935; *C. R.*, 198, 1233, 1934.

YEE-DAVIS, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 16, p. 487, 1944.

ROSS-ADAMS, *Ing. Eng. Chem.*, 33, p. 121, 1941.

Industrie chimique et Phosphate français : juillet 1946, n° 348, p. 118; août 1946, n° 349, p. 137; juin 1946, n° 347, p. 95; janvier 1947, n° 354, p. 7.

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

Fours à induction pour laboratoires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

